

PATENT  
0528-1092

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of: Laurent BONAFOUS et al.  
Conf.:  
Appl. No.: NEW NON-PROVISIONAL  
Group:  
Filed: October 3, 2003  
Examiner:  
Title: PHOTOCATALYTIC GRANULAR MIXTURE FOR  
MORTAR AND CONCRETE AND ITS USE

## CLAIM TO PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

October 3, 2003

Sir:

Applicant(s) herewith claim(s) the benefit of the priority filing date of the following application(s) for the above-entitled U.S. application under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
FRANCE	02.12221	October 3, 2002

Certified copy(ies) of the above-noted application(s)  
is(are) attached hereto.

Respectfully submitted,

YOUNG & THOMPSON

Benoît Costel

Benoit Castel, Reg. No. 35,041

745 South 23<sup>rd</sup> Street  
Arlington, VA 22202  
Telephone (703) 521-2297

BC/yr

Attachment(s) : 1 Certified Copy(ies)





# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 28 AOÛT 2008

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'M. Planche', is written over a horizontal line.

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint Petersburg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

**cerfa**  
N° 11354\*01

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

<div style="text-align: center;"> <b>3 OCT 2002</b>  <b>75 INPI PARIS</b>  <b>0212221</b> </div> <div style="text-align: center; margin-top: 20px;"> <b>03 OCT. 2002</b> </div>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <b>1 NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b>  <b>À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE</b> </div> <div style="margin-top: 20px;"> <b>CABINET LOYER</b>              78 avenue Raymond Poincaré              75116 Paris           </div>
<b>Vos références pour ce dossier</b> <i>(facultatif)</i> C020767 CLCLC	
<b>Confirmation d'un dépôt par télécopie</b> <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie	
<b>2 NATURE DE LA DEMANDE</b>	<b>Cochez l'une des 4 cases suivantes</b>
Demande de brevet	<input checked="" type="checkbox"/>
Demande de certificat d'utilité	<input type="checkbox"/>
Demande divisionnaire	<input type="checkbox"/>
<i>Demande de brevet initiale</i>	N° _____ Date ____/____/____
<i>ou demande de certificat d'utilité initiale</i>	N° _____ Date ____/____/____
Transformation d'une demande de brevet européen <i>Demande de brevet initiale</i>	<input type="checkbox"/> N° _____ Date ____/____/____
<b>3 TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum)</b>  "Mélange granulaire photocatalytique pour mortier et béton et son utilisation"	
<b>4 DÉCLARATION DE PRIORITÉ</b>  <b>OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE</b> <b>LA DATE DE DÉPÔT D'UNE</b> <b>DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE</b>	Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____  Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____  Pays ou organisation _____ N° _____ Date ____/____/____  <input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>
<b>5 DEMANDEUR</b>	<input type="checkbox"/> <b>S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»</b>
Nom ou dénomination sociale	CIMENTS FRANÇAIS
Prénoms	
Forme juridique	Société Anonyme
N° SIREN	5 . 9 . 9 . 8 . 0 . 0 . 8 . 8 . 5
Code APE-NAF	2 . 6 . 5 . C
Adresse	Rue Tour Ariane - Quartier Villon - 5 Place de la Pyramide
Code postal et ville	92800   PUTEAUX
Pays	France
Nationalité	Française
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>	



# BREVET D'INVENTION CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2

REMISE DE PIÈCE DATE <b>3 OCT 2002</b> LIEU <b>75 INPI PARIS</b> N° D'ENREGISTREMENT <b>0212221</b> NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI		Réservé à l'INPI	
<b>Vos références pour ce dossier :</b> <i>(facultatif)</i>		C020767 CLCLC	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		LAGET	
Prénom		Jean-Loup	
Cabinet ou Société		CABINET LOYER	
N° de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel			
Adresse	Rue	78 avenue Raymond Poincaré	
	Code postal et ville	75116	PARIS
N° de téléphone <i>(facultatif)</i>		01 45 02 60 00	
N° de télécopie <i>(facultatif)</i>		01 45 02 60 99	
Adresse électronique <i>(facultatif)</i>		courrier@cabinet-loyer.fr	
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non <b>Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée</b>	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		<b>Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Oui <input type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		<b>Uniquement pour les personnes physiques</b> <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention <i>(joindre un avis de non-imposition)</i> <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt <i>(joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence)</i>	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR</b> <del>OU DU MANDATAIRE</del> (Nom et qualité du signataire) J.L. LAGET CPI N° 92-1134		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b> L. GUICHET	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire. Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

La présente invention concerne un mélange granulaire photocatalytique pour béton ou mortier, les bétons ou mortiers renfermant un tel mélange et leur utilisation dans les domaines de la construction ou la rénovation de bâtiments, ou des revêtements routiers.

5 L'utilisation de photocatalyseurs tel que  $\text{TiO}_2$ , par exemple dans sa variété cristallographique anatase et sous forme de poudre, pour la réalisation de dispositifs permettant l'élimination de sources de salissures ou de substances odorantes, nuisibles à la santé, est un procédé bien connu. La poudre de  $\text{TiO}_2$  est déposée en surface du dispositif de façon à assurer une interface la plus grande possible avec l'environnement  
10 extérieur, le maintien de la poudre sur le substrat étant assuré par une colle ou un liant. Ce liant peut être un liant inorganique hydraulique tel que le ciment Portland comme décrit dans les demandes de brevet WO 98/05601 et EP-A-0885857.

La couche de photocatalyseur qui apparaît en surface et qui adhère au substrat par l'intermédiaire du liant peut éventuellement être renforcée en comblant les  
15 interstices entre les particules de photocatalyseur par des grains plus petits permettant, par frittage à l'état solide, de mieux lier les grains de photocatalyseur entre eux. Les petits grains, de métal Ag ou Pt, ou d'oxyde d'étain  $\text{SnO}_2$  par exemple, permettent ainsi d'augmenter la tenue mécanique de la couche de photocatalyseur. Un tel matériau est décrit dans la demande de brevet EP-A-0684075 (TOTO Ltd.). Les particules de  
20 photocatalyseur ont en général un diamètre de l'ordre de  $0,1 \mu\text{m}$  et sont monodisperses, les petites particules de Ag, Pt ou  $\text{SnO}_2$  comblant les interstices ont en général un diamètre de l'ordre de  $0,01 \mu\text{m}$ . La préparation d'un tel matériau présente comme inconvénient majeur de comporter une étape de frittage qu'il n'est pas possible de réaliser quel que soit le support, en particulier une telle étape est impossible en  
25 extérieur, sur des constructions, murs, sols de grande surface, etc.

En outre, les liants hydrauliques sont très souvent destinés à la construction de bâtiments, d'ouvrages d'art, d'éléments structuraux et de revêtements routiers. Leur coût de production doit être nécessairement faible compte-tenu des volumes de matériaux en jeu. Or, le coût des photocatalyseurs comme  $\text{TiO}_2$  est généralement 10 à  
30 100 fois plus élevé. Par conséquent, si l'on veut maintenir un coût acceptable par le marché pour les liants hydrauliques contenant des particules de photocatalyseur, il est



nécessaire de limiter la proportion de telles particules, ce qui par conséquent limite l'efficacité photocatalytique du liant hydraulique. Il est donc de première importance d'augmenter l'efficacité photocatalytique propre du photocatalyseur (sans surcoût) pour pouvoir en diminuer la proportion.

5 Par ailleurs, la proportion de particules photocatalytiques ne peut excéder une certaine valeur (30-40% du volume total liant + photocatalyseur) au-delà de laquelle le liant ne pourrait pas jouer son rôle : le photocatalyseur, à grains plus fins en général (0,1  $\mu\text{m}$ ) que les grains de ciment (10  $\mu\text{m}$ ), se détacherait alors du matériau. L'efficacité photocatalytique des liants hydrauliques contenant des particules de photocatalyseur ne  
10 peut donc pas être améliorée en augmentant la proportion de photocatalyseur au-delà de cette limite. D'où la nécessité d'augmenter l'activité photocatalytique, à proportion de photocatalyseur constante.

Une des solutions proposées est d'accroître l'efficacité des photocatalyseurs par dopage ou création de lacunes en oxygène (voir les articles de MASAKAZU ANPO et  
15 al. dans Res. Chem. Intermed 1998, Vol. 24, n° 2, p. 143-149 et de MASATO TAKEUCHI et al. dans Catalysis letters 2000, 67(2-4), p. 135-137). Cependant, ces produits présentent un surcoût très important, incompatible pour une utilisation à grande échelle dans des compositions pour mortiers et bétons, par exemple.

Il a maintenant été découvert de manière surprenante qu'en mélangeant des  
20 particules de photocatalyseurs de différentes granulométries (ou classes granulaires), présentant des surfaces spécifiques différentes, dans une composition pour béton ou mortier, avec un liant hydraulique, sans frittage, il est possible d'obtenir un effet photocatalytique nettement amélioré par rapport aux photocatalyseurs de chaque classe granulaire d'origine.

25 Ceci permet de préparer des bétons ou mortiers présentant une fonction photocatalytique importante et donc un caractère autonettoyant, en dégradant les molécules retenues à leur surface, ou à proximité de leur surface.

Par conséquent, la présente invention concerne un mélange granulaire photocatalytique pour mortier ou béton constitué de particules de n classes granulaires,  
30 présentant des surfaces spécifiques différentes, n étant un entier supérieur ou égal à 2.



En effet, de façon surprenante, il a été constaté qu'une composition à base de liant hydraulique, par exemple un béton ou un mortier renfermant un tel mélange granulaire présente un effet synergique important, à savoir une augmentation de l'activité photocatalytique bien au-delà de l'activité photocatalytique de chaque composition à base de liant hydraulique ne renfermant qu'une seule classe granulaire, à une seule gamme de surface spécifique B.E.T.

De manière avantageuse, l'effet catalytique est particulièrement amélioré lorsque le mélange est constitué de deux classes granulaires différentes, présentant des surfaces spécifiques B.E.T.  $S_1$  et  $S_2$ , satisfaisant à la relation  $S_1/S_2 \geq 1,7$ ,  $S_1$  étant la surface spécifique moyenne de la classe de plus grande surface spécifique et  $S_2$  étant la surface spécifique moyenne de la classe de plus faible surface spécifique, de préférence lorsque  $S_1/S_2 \geq 2$ , et de manière encore plus préférée lorsque  $S_1/S_2 \geq 5$ .

Cet effet spécifique est notamment observé lorsque la taille des particules de catalyseur est comprise entre 0,010 et 0,500  $\mu\text{m}$  environ et plus particulièrement lorsqu'une des classes granulaires est voisine ou inférieure à 0,100  $\mu\text{m}$ .

Ledit mélange granulaire photocatalytique peut se présenter sous la forme d'une poudre.

Dans cette application particulière aux bétons ou mortiers, il a été aussi observé qu'un mélange granulaire photocatalytique se présentant sous la forme d'une suspension aqueuse montrait une activité photocatalytique supérieure à celle de la poudre.

La suspension aqueuse renferme avantageusement un agent dispersant, de préférence compatible avec les milieux cimentaires, bétons et mortiers et choisi par exemple parmi le pyrophosphate de sodium, le diméthylamino-2 propanol, l'acide citrique, les polyacrylates, les nonylphénol polyoxygénés, les copolymères méthacrylates de sodium/amines tertiaires, ..., cette liste n'étant pas limitative.

Lorsque la suspension aqueuse renferme le diméthylamino-2 propanol comme agent dispersant, une teneur totale en particules supérieure à 30 % en poids environ est possible, cette teneur pouvant être avantageusement comprise entre 40 et 60 % en poids environ.



La suspension peut également renfermer un agent épaississant en tant qu'additif connu pour améliorer la stabilité de la suspension. Il doit bien entendu être compatible avec le milieu dans lequel la dispersion sera introduite, à savoir ici les bétons ou mortiers. Cet agent épaississant peut être choisi par exemple parmi la gomme xanthane, la gomme arabique, les éthers de cellulose.

Dans le cas d'un mélange selon l'invention à deux classes granulaires, les effets synergiques photocatalytiques ont été notamment observés lorsque le mélange renferme de 10 à 90 % en poids sec de la première classe granulaire et de 90 à 10 % en poids sec de la seconde classe granulaire, et plus particulièrement lorsqu'il renferme de 20 à 80 % en poids sec de la première classe granulaire et de 80 à 20 % en poids sec de la seconde classe granulaire.

En outre, l'effet synergique a été constaté en particulier lorsque le photocatalyseur est un oxyde de titane, majoritairement sous la forme cristallographique anatase.

Il est à noter que les procédés de synthèse de  $\text{TiO}_2$  anatase actuellement utilisés conduisent à l'obtention de poudres quasi monodisperses dont les tailles de particules sont dictées par la nature du procédé. Il est donc impossible, sauf par mélange, de réaliser une poudre de  $\text{TiO}_2$  à distribution granulaire élargie (c'est-à-dire bimodale ou multimodale), et notamment avec des rapports de tailles moyennes des particules supérieures ou égales à 2 ou 5.

La surface spécifique B.E.T. des échantillons de photocatalyseurs testés augmente lorsque la taille des particules diminue : les particules présentent en effet une plus grande surface totale disponible, donc active.

Par conséquent, le mélange de photocatalyseurs présentant des particules de différentes classes granulaires, correspond donc à un mélange de particules de différentes surfaces spécifiques. Les plus petites particules ont une surface spécifique B.E.T.  $S_1$  plus importante, et inversement les plus grosses particules ont une surface spécifique B.E.T.  $S_2$  plus faible ( $S_1 > S_2$ ) ; de préférence le rapport  $S_1/S_2$  est supérieur ou égal à 1,7 environ, et avantageusement supérieur ou égal à 2 environ, voire même supérieur ou égal à 5.

Le mélange granulaire photocatalytique est particulièrement approprié dans des compositions pour béton ou mortier comprenant, pour 70 à 99,5 parties en poids environ d'un liant hydraulique, de 0,5 à 30 parties en poids environ, en matières sèches, d'un mélange granulaire photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 12, et de  
5 préférence pour 90 à 99 parties en poids de liant hydraulique, de 1 à 10 parties en poids dudit mélange.

Le liant hydraulique est avantageusement un ciment composé d'un clinker et d'un régulateur de prise éventuel (gypse par exemple), et renfermant d'autres additifs si nécessaire, de manière préférée, le liant hydraulique est du ciment Portland, ou de la  
10 chaux hydraulique naturelle ou artificielle, ou un mélange de ces derniers.

La présente invention concerne également tout béton ou mortier préparé à partir des compositions susmentionnées ou à partir de composants séparés auxquels le mélange granulaire photocatalytique est ajouté au moment du gâchage (par exemple lorsque ledit mélange est sous la forme d'une suspension aqueuse qui ne peut être  
15 ajoutée qu'à ce stade).

De tels mortiers ou bétons présentent la propriété, grâce au photocatalyseur, d'être capables de dégrader en présence de lumière (U.V. et/ou visible) les substances polluantes en contact avec sa surface : il peut s'agir de composés présents dans l'environnement, tels que  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{PM}_{10}$  ou des gaz d'échappement automobiles ou  
20 industriels, des composés organiques volatils (C.O.V.) tels que des composés aromatiques, des pesticides, ou encore des moisissures, des bactéries...

Le matériau est aussi dit «autonettoyant», car il conserve un aspect propre au cours du temps en dégradant au fur et à mesure les substances se déposant à sa surface.

Afin de quantifier ce caractère «d'autonettoyabilité», les inventeurs ont mis au  
25 point divers procédés permettant en quelque sorte de «chiffrer» l'activité photocatalytique du mélange granulaire selon l'invention, par rapport à celle d'un catalyseur d'une seule classe granulométrique (ou une seule surface spécifique).

Ces procédés font appel à la mesure :

- soit du taux de dégradation, d'une molécule colorée appliquée à la surface  
30 d'une plaque renfermant ledit mélange ;

Le mélange granulaire photocatalytique est particulièrement approprié dans des compositions pour béton ou mortier comprenant, pour 70 à 99,5 parties en poids environ d'un liant hydraulique, de 0,5 à 30 parties en poids environ, en matières sèches, d'un mélange granulaire photocatalytique tel que décrit ci-dessus, et de préférence pour 90 à 5 99 parties en poids de liant hydraulique, de 1 à 10 parties en poids dudit mélange.

Le liant hydraulique est avantageusement un ciment composé d'un clinker et d'un régulateur de prise éventuel (gypse par exemple), et renfermant d'autres additifs si nécessaire, de manière préférée, le liant hydraulique est du ciment Portland, ou de la chaux hydraulique naturelle ou artificielle, ou un mélange de ces derniers.

10 La présente invention concerne également tout béton ou mortier préparé à partir des compositions susmentionnées ou à partir de composants séparés auxquels le mélange granulaire photocatalytique est ajouté au moment du gâchage (par exemple lorsque ledit mélange est sous la forme d'une suspension aqueuse qui ne peut être ajoutée qu'à ce stade).

15 De tels mortiers ou bétons présentent la propriété, grâce au photocatalyseur, d'être capables de dégrader en présence de lumière (U.V. et/ou visible) les substances polluantes en contact avec sa surface : il peut s'agir de composés présents dans l'environnement, tels que  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{PM}_{10}$  ou des gaz d'échappement automobiles ou industriels, des composés organiques volatils (C.O.V.) tels que des composés 20 aromatiques, des pesticides, ou encore des moisissures, des bactéries...

Le matériau est aussi dit «autonettoyant», car il conserve un aspect propre au cours du temps en dégradant au fur et à mesure les substances se déposant à sa surface.

Afin de quantifier ce caractère «d'autonettoyabilité», les inventeurs ont mis au point divers procédés permettant en quelque sorte de «chiffrer» l'activité 25 photocatalytique du mélange granulaire selon l'invention, par rapport à celle d'un catalyseur d'une seule classe granulométrique (ou une seule surface spécifique).

Ces procédés font appel à la mesure :

- soit du taux de dégradation, d'une molécule colorée appliquée à la surface d'une plaque renfermant ledit mélange ;

- soit du taux de destruction d'un polluant retenu à la surface ou au voisinage d'un tel matériau renfermant ledit mélange ;

après exposition à un rayonnement UV et/ou visible durant un temps donné, fixé à une valeur comprise généralement entre 5 et 30 heures. (Ce temps peut cependant être  
5 supérieur pour des mesures effectuées par exemple en extérieur, après exposition à la lumière naturelle ou aux rayonnements solaires directs).

- soit de la durée nécessaire pour qu'une surface retrouve une réflectance donnée après application d'une molécule colorée.

Des performances très intéressantes et surprenantes ont été constatées  
10 notamment sur des bétons ou mortiers incluant le mélange granulaire photocatalytique de l'invention qui présentent :

- un taux de dégradation, après exposition à un rayonnement UV et/ou visible durant un temps donné, d'un colorant organique appliqué à leur surface, supérieur ou égal à 120, par référence à un taux de dégradation de 100  
15 obtenu avec une composition identique renfermant la même teneur en poids du même photocatalyseur à une seule classe granulaire de plus grande surface spécifique B.E.T.  $S_1$ , et/ou
- un taux de destruction d'un polluant retenu sur leur surface, supérieur à 80 %, après exposition à un rayonnement UV et/ou visible durant un temps  
20 donné, et/ou
- une durée nécessaire pour que leur surface retrouve une réflectance au moins égale à 90 % de la réflectance initiale, inférieure à 8 heures, après application d'un colorant organique puis exposition à un rayonnement UV et/ou visible.

Le colorant organique susmentionné peut être choisi parmi la rhodamine B, le  
25 bleu de méthylène, la phénanthroquinone, et le vert de bromocrésol.

Les bétons ou mortiers susmentionnés, ainsi que les compositions à base de liant cimentaire incluant le mélange granulaire photocatalytique selon l'invention, qui trouvent une application intéressante sous la forme d'enduit d'épaisseur de couche allant du millimètre au centimètre environ ou dans des peintures minérales, peuvent être



utilisés dans le domaine du génie civil et de la de la construction ou la rénovation de bâtiments, ou encore dans le domaine des revêtements routiers.

La présente invention sera mieux comprise à l'aide des exemples qui suivent, en référence aux figures annexées, parmi lesquelles :

- 5 la Figure 1 présente l'évolution colorimétrique de la surface teintée et d'un matériau fabriqué à partir d'une composition selon l'invention ;
- la Figure 2 montre les taux de dégradation de rhodamine B obtenus avec différents pourcentages de mélanges de  $\text{TiO}_2$  dans des compositions selon l'invention.
- 10 la Figure 3 montre les taux de dégradation de vert de bromocrésol obtenus avec différents pourcentages de  $\text{TiO}_2$  dans des compositions selon l'invention.

les Figures 4 et 5 comparent la stabilité de suspensions aqueuses de  $\text{TiO}_2$ .

15 **EXEMPLES 1 à 4 :**

Les exemples 1 à 4 ont été réalisés dans des conditions identiques :

a- Caractéristiques des matières premières utilisées

Des plaques carrées de 15 cm de côté et 2 cm d'épaisseur de mortier ont été préparées selon la norme NF EN 196-3 à partir des matières premières suivantes :

- 20 . 100 parties en poids de Ciment : CEM I 52.5N CE CP2 NF «SB» de l'usine de Cruas (Société Ciments Calcia – France) présentant les caractéristiques suivantes :
- surface spécifique Blaine = 4050  $\text{cm}^2/\text{g}$
  - diamètre moyen = 12,0  $\mu\text{m}$
  - refus à 40  $\mu\text{m}$  = 5,0 %
- 25 . 1, 2 ou 5 parties en poids de  $\text{TiO}_2$  sous forme de poudre sèche :
- AHR de la Société Tioxide
  - AT1 de la Société Millennium

– PC105 de la Société Millennium

Leurs caractéristiques physiques sont regroupées dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Caractéristiques des différents oxydes de titane utilisés

	Taille des particules (cristallites) (nm)	Surface Spécifique moyenne B.E.T. ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )
AHR	150	$S_2 = 11$
AT1	150	$S_2 = 10$
PC105	15-25	$S_1 = 85$

- 5 . 300 parties en poids de sable : Sable CEN  
 . 50 parties en poids d'eau (rapport eau/ciment = 0,5)

b- Procédure de détermination de l'activité photocatalytique

Le test «d'auto-nettoyabilité» consiste à suivre l'évolution colorimétrique sous éclairage artificiel en fonction du temps, d'échantillons de mortier sous forme de  
 10 plaques préparées selon le point a ci-dessus, dont une des faces est initialement teintée par application de rhodamine B ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$ ) ou de vert de bromocrésol ( $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{Br}_4\text{O}_5\text{S}$ ). La quantité précise de colorant déposée est de  $3 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$  pour la rhodamine B et de  $2,5 \mu\text{g}.\text{cm}^{-2}$  pour le vert de bromocrésol.

La face teintée des échantillons est exposée pendant 30 heures à une lumière  
 15 artificielle dont le rayonnement est semblable à celui du soleil naturel. La lampe utilisée est une lampe OSRAM Ultravitalux<sup>®</sup> 300W placée de telle façon que l'irradiance en surface de l'échantillon soit de  $10\text{W}.\text{m}^{-2}$ . Les mesures colorimétriques sont réalisées à l'aide d'un colorimètre tristimulus (Minolta CR 231). Les résultats obtenus sont exprimés dans le système CIE LAB ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ). Le facteur  $L^*$  correspond à la  
 20 luminosité. Les facteurs  $a^*$  et  $b^*$ , composantes chromatiques, correspondent respectivement aux axes de couleur selon :

Blanc ( $L^* = 100$ ) – Noir ( $L^* = 0$ )

Vert ( $a^*$  négatif) – Rouge ( $a^*$  positif)

Bleu ( $b^*$  négatif) – Jaune ( $b^*$  positif)

L'efficacité photocatalytique du liant est jugée selon la capacité de la face initialement teintée à retrouver plus ou moins rapidement sa couleur originelle, du fait de la destruction de la molécule colorante. Dans le cas de la rhodamine B, de couleur rouge, ainsi que pour le vert de Bromocrésol, l'évolution la plus significative est celle du facteur  $a^*$ .

La vitesse de destruction du colorant,  $V_{a^*}$  (valeur absolue en unité arbitraire), s'exprime donc selon la relation suivante :

$$V_{a^*} = \left| \int_{t=0}^{t=5h} \frac{\partial a^*(t)}{\partial t} . dt \right| \times \frac{100}{V_{a^* \text{ référence}}}$$

que l'on peut calculer en considérant que :

$$a^*(t) = A \times e^{-B \times t} + \frac{C}{(t + D)} + a^*_{pp}$$

A, B, C et D étant des paramètres déterminés par ajustement des courbes calculées et expérimentales.  $a^*_{pp}$  est la valeur de  $a^*$  pour le mortier avant application du colorant.

$V_{a^* \text{ référence}} = \left| \int_{t=0}^{t=5h} \frac{\partial a^*_{PC105}(t)}{\partial t} . dt \right|$  est la vitesse de référence. Sa valeur est fixée à 100.

Elle correspond au mortier de référence confectionné à partir du liant pour lequel le photocatalyseur est uniquement de plus faible granulométrie (c'est-à-dire de surface spécifique B.E.T. la plus élevée), ici le dioxyde de titane PC105.

#### c- Evolution colorimétrique de la surface teintée

L'évolution du facteur  $a^*$  a été notée pour la face de la plaque de mortier initialement teintée par le colorant, en fonction du temps d'exposition à la lumière selon la procédure b. Ces résultats sont présentés sur la Figure 1 (cas de la rhodamine B).

Différentes teneurs totales en photocatalyseur ont été testées : elles font l'objet des exemples 1 à 4 ci-après, illustrés sur la Figure 2 (Rhodamine B) et sur la Figure 3 (vert de bromocrésol).



A chaque fois le dioxyde de titane PC105 (de plus faible granulométrie, et de surface spécifique plus élevée  $S_1$ ) sert de référence ( $V_a^* = 100$ ).

La durée d'exposition était de 30 heures, mais on a constaté peu de d'évolution entre 5 heures et 30 heures..

5

Exemple 1 - Teneur totale en  $TiO_2 = 1\%$

$V_a^*(u.a.)$	100% AHR	75% AHR 25% PC105	50% AHR 50% PC105	25% AHR 75% PC105	100% PC105
Rhodamine B	112	120	166	126	100
Vert de bromocrésol	184	224	189	154	100

Tableau 2

Exemple 2 - Teneur totale en  $TiO_2 = 2\%$

$V_a^*(u.a.)$	100% AHR	75% AHR 25% PC105	50% AHR 50% PC105	25% AHR 75% PC105	100% PC105
Rhodamine B	120	129	165	157	100
Vert de bromocrésol	112	155	149	142	100

Tableau 3

Exemple 3 - Teneur totale en  $TiO_2 = 2\%$

$V_a^*(u.a.)$	100% AT1	75% AT1 25% PC105	50% AT1 50% PC105	25% AT1 75% PC105	100% PC105
Rhodamine B	118	152	194	157	100
Vert de bromocrésol	111	158	121	136	100

Tableau 4

Avec cette concentration en mélange photocatalytique, on atteint un taux de dégradation presque doublé en utilisant un mélange équipondéral de dioxydes de titane AT1 et PC105.

Exemple 4 - Teneur totale en  $\text{TiO}_2 = 5\%$

$V_a^*$ (u.a.)	100% AHR	50% AHR+ 50% PC105	100% PC105
Rhodamine B	130	172	100
Vert de bromocrésol	433	634	100

Tableau 5

Une vitesse de dégradation très élevée a été obtenue avec un mélange équipondéral de AHR et de PC105.

Exemple 5 - Ciment gris

Dans les mêmes conditions que les exemples 1 à 4 ci-dessus, une plaque préparée à l'aide de ciment gris et renfermant 2 % d'un mélange photocatalytique  $\text{TiO}_2$  introduit sous forme de poudre a été recouvert d'un colorant organique.

Les résultats ont été comparés à un ciment blanc (exemple 2) et à un ciment sans photocatalyseur.

$V_a^*$ (u.a.)	Témoin	Ciment Gris	Ciment Blanc
	0% $\text{TiO}_2$	2% $\text{TiO}_2$ (50% AHR/50% PC105)	2% $\text{TiO}_2$ (50% AHR/50% PC105)
Rhodamine B	100	910	600
Vert de bromocrésol	100	170	290

Tableau 6

La teinte du ciment n'est donc pas un obstacle à la dégradation des molécules colorantes : des taux de dégradation améliorés sont aussi observés avec du ciment gris.

Exemple 6 - Enduit

Un enduit préparé à partir des constituants suivants :

- 45,28 parties de ciment blanc (en poids)
- 45,28 parties de filler calcaire
- 5      – 4,44 parties de métakaolin
- et 5,00 parties de dioxyde de titane sous forme pulvérulente

auxquels ont été incorporés les adjuvants ci-après :

- 2 parties en poids (en matières sèches) de superplastifiant
- 0,22 parties en poids d'épaississants
- 10      – 2 parties en poids d'un agent anti-retrait

et une quantité d'eau selon un rapport pondéral eau/total des matières solides compris entre 0,20 et 1 (selon l'épaisseur de l'enduit souhaitée),

a été appliqué sur une surface béton ou mortier (sans photocatalyseur).

15      Les taux de dégradation observés par rapport à un enduit sans photocatalyseur sont présentés ci-après :

$V_a^*$	0 % $TiO_2$	5 % $TiO_2$ (50 % AHR/50 % PC105)
Rhodamine	100	120
Vert de bromocrésol	100	186

Tableau 7

Les résultats obtenus sont du même ordre de grandeur qu'avec le ciment gris (cf. exemple 5 : vert de bromocrésol).

Exemple 7 - Autres colorants

20      Dans cet exemple, ont été testés la phénanthroquinone ( $C_{14}H_8O_2$ ) et le bleu de méthylène ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ), selon une procédure d'application sur une plaque de mortier blanc conforme à celle des exemples 1 à 4.



La quantité de colorant déposée en surface de la plaque est de 0,1 mg/cm<sup>2</sup>. Les faces ainsi teintées ont été éclairées par quatre lampes de 400 W (ayant un spectre d'irradiation supérieur à 290 nm), à une température de 25° C et à pression atmosphérique.

5 A l'aide d'un spectro-colorimètre, on a mesuré la réflectance (R %) en fonction de la longueur d'onde. Le traitement des spectres obtenus permet de calculer le temps nécessaire pour que l'échantillon (la face teintée de la plaque) retrouve une réflectance au moins égale à 90 % de sa réflectance initiale (avant application du colorant). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 9 ci-après.

10 La teneur en TiO<sub>2</sub> (poudre) était de 2 % par rapport au poids de ciment.

En plus des photocatalyseurs décrits dans le tableau 1, de nouveaux photocatalyseurs ont été testés, leurs paramètres physiques sont les suivants :

	Taille des particules (cristallites) (nm)	Surface Spécifique moyenne B.E.T. (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
PC50*	20-30	50
PC500*	5-10	> 250

Tableau 8

\* (commercialisé par la Société Millennium)

15

Tableau 9 : Temps nécessaire pour que l'échantillon retrouve une réflectance supérieure ou égale à 90 % de sa réflectance initiale

Le classement est fait selon quatre grandes catégories :

\* = > 12 heures

20

\*\* = 8 à 12 heures

\*\*\* = 4 à 8 heures

\*\*\*\* = ≤ 4 heures

	AT <sub>1</sub>	AHR	PC105	PC500	Mélanges
Bleu de méthylène	**	**	*	*	50 % AT <sub>1</sub> + 50 % PC 500 = *** 50 % PC50 + 50 % PC500 = ***
Phénanthro-quinone	**	**	*	*	60 % AT <sub>1</sub> + 40 % PC 500 = **** 50 % AT <sub>1</sub> + 50 % PC500 = ***

On remarque que le retour à 90 % de la réflectance initiale est nettement plus rapide avec un mélange granulaire qu'avec un photocatalyseur d'une seule classe granulaire, à une seule gamme de surface spécifique B.E.T.

#### 5 Exemple 8 - Pollution aux NO<sub>x</sub>

Dans une chambre fermée, est placé un échantillon sous la forme d'une plaque de mortier préparée avec du ciment blanc dans les proportions indiquées dans les exemples 1 à 4. La teneur en mélange photocatalytique de mortier est de 3 % (par rapport au poids du ciment).

10 L'ensemble chambre + échantillon est tout d'abord saturé en NO<sub>x</sub> par passage d'un courant gazeux renfermant ce polluant. Puis la chambre est fermée. L'atmosphère au sein de celle-ci contient 1 ppm (volume) de NO<sub>x</sub> (valeur Co avant irradiation). L'échantillon est irradié avec une lampe OSRAM de 300 W durant un temps donné (ici 3 minutes). On détermine alors la concentration finale Cf en NO<sub>x</sub> au sein de la chambre.

15 Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\text{Taux de destruction des NO}_x (\%) = (Co - Cf) / Co \times 100 =$$

- avec AHR seul : < 75 %
- avec PC500 seul : compris entre 80 et 85
- avec un mélange 30 % AHR et 70 % PC500 : > 85 %

20 Cet exemple montre également un effet synergique du photocatalyseur sous la forme d'un mélange granulaire.



### Exemple 9 - Préparation d'une suspension concentrée de $\text{TiO}_2$

Dans un bêcher, à 100 parties en poids d'eau, on ajoute successivement x parties de  $\text{TiO}_2$  AH-R, y parties de  $\text{TiO}_2$  PC 105 ( $x + y = 100$ , ce qui correspond à 50 % de matière solide) puis la quantité de dispersant nécessaire à l'obtention d'un mélange homogène. L'homogénéité s'apprécie après 15 minutes d'agitation de la suspension à l'aide d'un barreau aimanté, à température ambiante ( $20^\circ\text{C}$ ). Le dispersant sélectionné après de nombreux essais est le DMA-2P (diméthylamino 2 propanol). C'est le seul qui permette d'obtenir des suspensions très concentrées ( $> 30\%$ ) sans mettre en œuvre un procédé de malaxage intensif quel qu'il soit ni un broyage. Après une période de repos qui n'excède pas 1 minute, on effectue deux prélèvements, l'un destiné aux mesures de turbidité, l'autre aux mesures de viscosité.

La composition des différentes suspensions aqueuses ainsi préparées est indiquée dans le tableau 10 ci-dessous.

Numéro de la suspension	x (AH-R)	y (PC 105)	DMA-2P %
0	0	100	3
1	20	80	1,5
2	40	60	0,5
3	60	40	0,5
4	80	20	0,5
5	100	0	0,5

Tableau 10 :

le pourcentage en DMA-2P est exprimé par rapport à la masse totale eau +  $\text{TiO}_2$ .

En fait, seules les suspensions n° 2, 3, 4 et 5 ont été caractérisées par turbimétrie et viscosimétrie. Les deux autres suspensions (n° 0 et 1) apparaissent d'emblée impossibles à disperser correctement, même en augmentant la quantité de dispersant par rapport à celle utilisée pour les suspensions n° 2, 3, 4 et 5, comme l'indique le tableau 9. A peine l'agitation terminée, la sédimentation se manifeste de façon visible (ce qui traduit la difficulté à défloculer la poudre de  $\text{TiO}_2$ ).

### a) Turbidimétrie

La mesure débute immédiatement après la période de repos évoquée ci-dessus. L'analyseur utilisé est un Turbiscan MA100 de la société FORMULACTION. Le principe de la mesure repose sur la diffusion de la lumière par les particules en suspension. La source lumineuse émet dans le proche infrarouge (850 nm). Le système de détection optique, solidaire de l'émetteur, effectue un balayage complet de la hauteur du tube dans lequel on a versé au préalable la suspension à caractériser. On détecte à la fois le flux transmis et le flux rétrodiffusé, tous les 40  $\mu\text{m}$  sur une hauteur maximale de 80 mm. Flux transmis et flux rétrodiffusé sont complémentaires, si bien que l'on n'a représenté que le flux transmis dans la Figure 4. Cette figure présente l'évolution du % de transmission à travers la partie la plus haute du tube (le signal est intégré sur 10 mm) pour les différentes suspensions décrites dans le tableau 10, dont l'homogénéité a pu être obtenue après 15 minutes d'agitation.

Au départ de la mesure, la solution est homogène. Lorsque le temps passe, les particules sédimentent, si bien que le pourcentage de transmission décroît lorsque le détecteur se déplace vers la partie basse du tube. De façon équivalente, dans la partie haute du tube, le pourcentage de transmission croît, la suspension devenant plus translucide du fait du départ des particules vers le fond du tube (Figure 4).

La Figure 4 fait clairement apparaître que la suspension n° 4 n'évolue pas au cours du temps, ce qui montre qu'elle est stable pendant la durée de l'expérience. Les autres solutions sont moins stables.

### b) Viscosimétrie

Les mesures de viscosité ont été effectuées au moyen d'un rhéomètre à contrainte imposée (AR 1000 de TA Instrument), qui offre la possibilité de contrôler le gradient de cisaillement, en utilisant la configuration des cylindres coaxiaux. La procédure expérimentale a consisté à soumettre les suspensions à la séquence d'opérations suivantes :

- pré-cisaillement à  $0,54 \text{ s}^{-1}$  pendant 20 minutes,
- augmentation du gradient de cisaillement de  $0,54$  à  $500 \text{ s}^{-1}$ ,
- maintien du gradient de  $500 \text{ s}^{-1}$  pendant une minute,



- abaissement du gradient de 500 à  $0,54 \text{ s}^{-1}$ .

La température a été maintenue constante à  $25^\circ\text{C}$  en utilisant un bain thermostaté. Aucune hystérésis significative n'a été observée entre la montée et la descente en gradient de cisaillement. La viscosité des suspensions telle qu'elle apparaît dans la Figure 5 a été calculée comme étant le rapport entre la contrainte et le gradient de cisaillement.

La Figure 5 qui présente la viscosité à l'état statique des suspensions n° 2, 3, 4 et 5 (voir tableau 9) en fonction du gradient de cisaillement, montre clairement que la suspension n° 4 est la moins visqueuse, ce qui est le signe d'une meilleure dispersion des particules de  $\text{TiO}_2$ .

#### c) Remarques

. Les observations qualitatives portant sur la stabilité des suspensions n° 0 et 1 ainsi que les deux types de caractérisation présentés ci-dessus pour les suspensions n° 2, 3, 4 et 5 permettent de conclure, de façon surprenante, qu'au mélange des deux catégories de  $\text{TiO}_2$  correspond une suspension de meilleure qualité que celle des deux catégories prises séparément, avec un optimum au voisinage de la composition n° 4.

. Les mesures de turbidité et de viscosité ont également été conduites pour les suspensions dont la composition est présentée dans le tableau 11 :

x (AH-R)	y (PC 105)
65	35
70	30
75	25
90	10

Tableau 11 :

le pourcentage de DMA-2P est égal à 0,5 dans tous les cas

Les compositions du tableau 9bis sont dans le voisinage de celle de la suspension n° 4. Nous avons caractérisé les suspensions correspondantes par turbimétrie et viscosimétrie pour préciser où se situe l'optimum. Les résultats montrent que l'optimum est peu marqué et qu'il est situé entre les compositions 70/30 et 90/10, les



points intermédiaires ayant des caractéristiques identiques à la précision des mesures près.

Exemple 10 - Fabrication d'un mortier à fonction photocatalytique améliorée

Les matières premières utilisées sont identiques à celles présentées dans les  
5 exemples 1 à 4.

Au ciment et au sable sont ajoutées les suspensions préparées selon l'exemple 9, avec des mélanges photocatalytique AHR/PC105 dans les mêmes proportions que celles de l'exemple 9 ou un mélange pulvérulent correspondant aux mêmes proportions.

On mélange d'abord l'additif et l'eau de gâchage dans les proportions qui  
10 permettent d'obtenir les compositions des mélanges du tableau 12 ci-dessous. L'eau ainsi additionnée de la suspension de  $\text{TiO}_2$  est ensuite introduite dans le bol d'un malaxeur planétaire classique (par ex. Perrier). On introduit ensuite le ciment. Le malaxage a d'abord lieu à petite vitesse (1 tour/s) pendant 1 minute et 30 s, puis, une fois le sable introduit à son tour, à grande vitesse (3 tours/s) à nouveau pendant 1 minute  
15 et 30 s. Il est également possible de malaxer le ciment et le sable avec de l'eau non additionnée de la suspension de  $\text{TiO}_2$ , puis d'ajouter cette suspension en fin de malaxage.

Identification du mortier	AHR x	PC105 y	e/c	c/s	Procédé
M2	40	60	0,5	1/3	suspension
M3	60	40	0,5	1/3	suspension
M4	80	20	0,5	1/3	suspension
M5	100	0	0,5	1/3	suspension
M2'	40	60	0,5	1/3	poudre
M3'	60	40	0,5	1/3	poudre
M4'	80	20	0,5	1/3	poudre
M5'	100	0	0,5	1/3	poudre

Tableau 12



- e/c est le rapport massique eau totale/ciment (eau totale = eau de gâchage + eau de la suspension lorsqu'elle est utilisée),
- c/s est le rapport massique ciment/sable,
- pour tous les échantillons, la quantité totale de  $\text{TiO}_2$  (équivalent sec) est égale à 5 % en poids par rapport au ciment.

L'activité photocatalytique a été déterminée conformément à la procédure décrite dans les exemples 1 à 4.

L'évolution du facteur  $a^*$  a été notée pour la face teintée de la plaque de mortier initialement teintée par la rhodamine B, en fonction du temps d'exposition à la lumière.

La durée d'exposition était de 30 heures. Pour chaque mortier fabriqué selon la présente invention (M2, M3, M4 et M5), la référence est le mortier fabriqué selon le procédé classique (M2', M3', M4' et M5' respectivement).

Le rapport  $i$  des vitesses  $V_a^* (M_i)/V_a^* (M'_i)$  pour chaque échantillon ( $i = 2, 3, 4, 5$ ) est indiqué dans le tableau 13 qui présente le rapport des vitesses de destruction de la rhodamine B entre mortier fabriqué selon la présente invention et mortier fabriqué selon le procédé avec poudre.

i	2	3	4	5
$V_a^* (M_i)/V_a^* (M'_i)$	2,5	2,8	3,1	1,2

Tableau 13

On constate que l'on a avantage à utiliser  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau comme additif. Le gain est plus marqué pour le mortier M4, c'est-à-dire celui qui correspond à l'utilisation de la suspension n° 4 (voir exemple 9).

### REVENDEICATIONS

1. Mélange granulaire photocatalytique pour mortier ou béton caractérisé en ce qu'il est constitué de particules de n classes granulaires présentant des surfaces  
5 spécifiques différentes, n étant un entier supérieur ou égal à 2.

2. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué de deux classes différentes, présentant des surfaces spécifiques B.E.T.  $S_1$  et  $S_2$ , satisfaisant à la relation  $S_1/S_2 \geq 1,7$ ,  $S_1$  étant la surface spécifique moyenne de la classe de plus grande surface spécifique et  $S_2$  étant la surface spécifique  
10 moyenne de la classe de plus faible surface spécifique.

3. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 2, caractérisé en ce que  $S_1/S_2 \geq 2$ .

4. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que  $S_1/S_2 \geq 5$ .

15 5. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une poudre.

6. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une suspension aqueuse.

20 7. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 6, caractérisé en ce que la suspension aqueuse renferme un agent dispersant.

8. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent dispersant est choisi parmi le pyrophosphate de sodium, le diméthylamino-2 propanol, l'acide citrique, les polyacrylates, les nonylphénol  
25 polyoxygénés, les copolymères méthacrylates de sodium/amines tertiaires, ...

9. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 8, caractérisé en ce que la suspension aqueuse renferme le diméthylamino-2 propanol comme agent dispersant et une teneur totale en particules supérieure à 30 % en poids environ.

### REVENDEICATIONS

1. Mélange granulaire photocatalytique pour mortier ou béton caractérisé en ce qu'il est constitué de particules de n classes granulaires présentant des surfaces  
5 spécifiques différentes, n étant un entier supérieur ou égal à 2.

2. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il est constitué de deux classes différentes, présentant des surfaces spécifiques B.E.T.  $S_1$  et  $S_2$ , satisfaisant à la relation  $S_1/S_2 \geq 1,7$ ,  $S_1$  étant la surface spécifique moyenne de la classe de plus grande surface spécifique et  $S_2$  étant la surface spécifique  
10 moyenne de la classe de plus faible surface spécifique.

3. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 2, caractérisé en ce que  $S_1/S_2 \geq 2$ .

4. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une des revendications 2 ou 3, caractérisé en ce que  $S_1/S_2 \geq 5$ .

15 5. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une poudre.

6. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'il se présente sous la forme d'une suspension aqueuse.

20 7. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 6, caractérisé en ce que la suspension aqueuse renferme un agent dispersant.

8. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'agent dispersant est choisi parmi le pyrophosphate de sodium, le diméthylamino-2 propanol, l'acide citrique, les polyacrylates, les nonylphénol  
25 polyoxygénés, les copolymères méthacrylates de sodium/amines tertiaires.

9. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 8, caractérisé en ce que la suspension aqueuse renferme le diméthylamino-2 propanol comme agent dispersant et une teneur totale en particules supérieure à 30 % en poids environ.

10. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les particules sont constituées d'oxyde de titane se présentant majoritairement sous la forme cristallographique anatase.

5 11. Mélange granulaire photocatalytique selon l'une quelconque des revendications 2 à 10, caractérisé en ce qu'il renferme de 10 à 90 % en poids sec de la première classe granulaire et de 90 à 10 % en poids sec de la seconde classe granulaire.

12. Mélange granulaire photocatalytique selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il renferme de 20 à 80 % en poids sec de la première classe granulaire et de 80 à 20 % en poids sec de la seconde classe granulaire.

10 13. Composition pour mortier ou béton caractérisée en ce qu'elle comprend pour 70 à 99,5 parties en poids environ d'un liant hydraulique de 0,5 à 30 parties en poids environ, en matières sèches, d'un mélange granulaire photocatalytique selon l'une des revendications 1 à 12.

15 14. Composition selon la revendication 13, caractérisée en ce qu'elle comprend pour 90 à 99 parties en poids de liant hydraulique, de 1 à 10 parties en poids dudit mélange.

15. Composition selon l'une des revendications 13 ou 14, caractérisée en ce que le liant hydraulique est du ciment Portland, de la chaux hydraulique, ou un mélange de ceux-ci.

20 16. Béton ou mortier préparé à partir de la composition selon les revendications 13 à 15 ou à partir de composants séparés auxquels le mélange selon les revendications 1 à 12 est ajouté au moment du gâchage.

25 17. Béton ou mortier selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il présente un taux de dégradation, après exposition à un rayonnement UV et/ou visible durant un temps donné, d'un colorant organique appliqué à sa surface supérieur ou égal à 120, par référence à un taux de dégradation de 100 obtenu avec une composition identique renfermant la même teneur en poids du même photocatalyseur à une seule classe granulaire de plus grande surface spécifique B.E.T.  $S_1$ .



18. Béton ou mortier selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il présente un taux de destruction d'un polluant retenu sur sa surface, supérieur à 80 % après exposition à un rayonnement UV et/ou visible durant un temps donné.

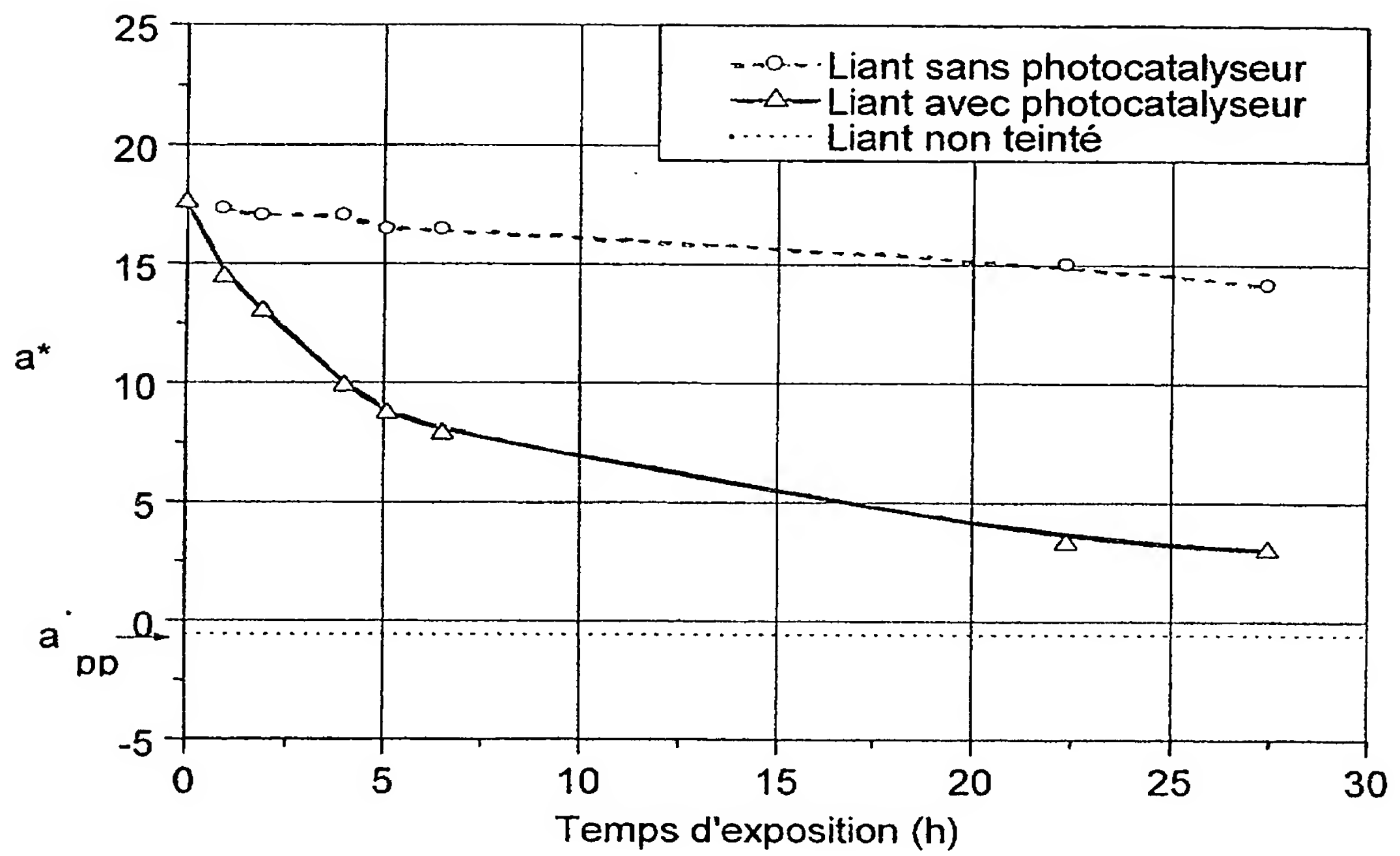
19. Béton ou mortier selon la revendication 16, caractérisé en ce qu'il présente  
5 une durée nécessaire pour que sa surface retrouve une réflectance au moins égale à 90 % de la réflectance initiale inférieure à 8 heures, après application d'un colorant organique puis exposition à un rayonnement UV et/ou visible.

20. Béton ou mortier selon les revendications 17 à 19, caractérisé en ce que le colorant est choisi parmi la rhodamine B, le bleu de méthylène, la phénanthroquinone,  
10 et le vert de bromocrésol.

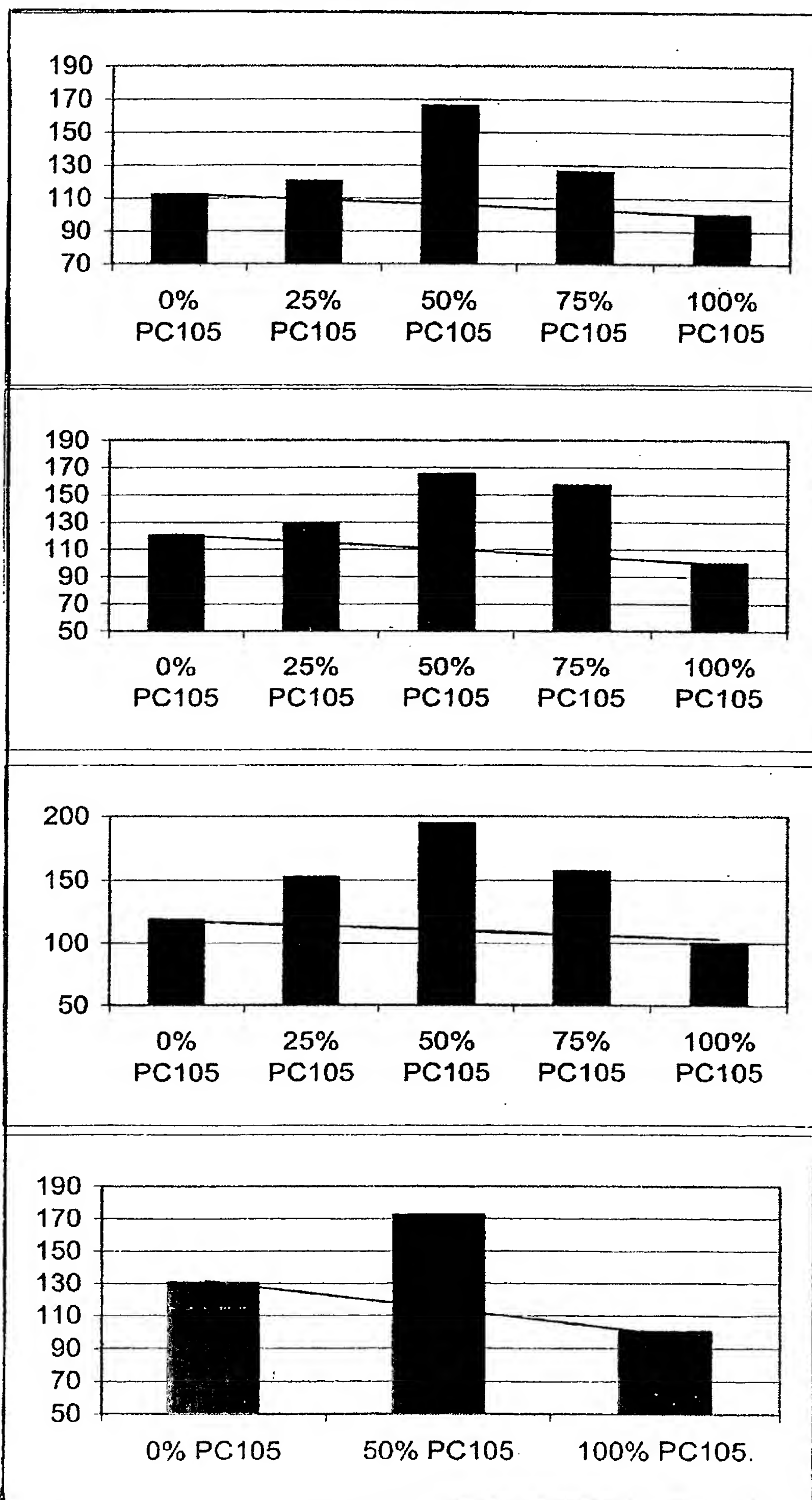
21. Béton ou mortier selon l'une quelconque des revendications 17 à 20, caractérisé en ce que le temps d'exposition au rayonnement UV et/ou visible est fixé à une valeur comprise entre 5 et 30 heures environ.

22. Utilisation du béton ou mortier selon l'une quelconque des revendications 16  
15 à 21, dans le domaine du génie civil, de la construction ou de la rénovation de bâtiments.

23. Utilisation du béton ou mortier selon l'une quelconque des revendications 16 à 21, dans le domaine des revêtements routiers.

**Fig. 1**



**Fig. 2** Rhodamine B**Exemple 1****Exemple 2****Exemple 3****Exemple 4**



3/5

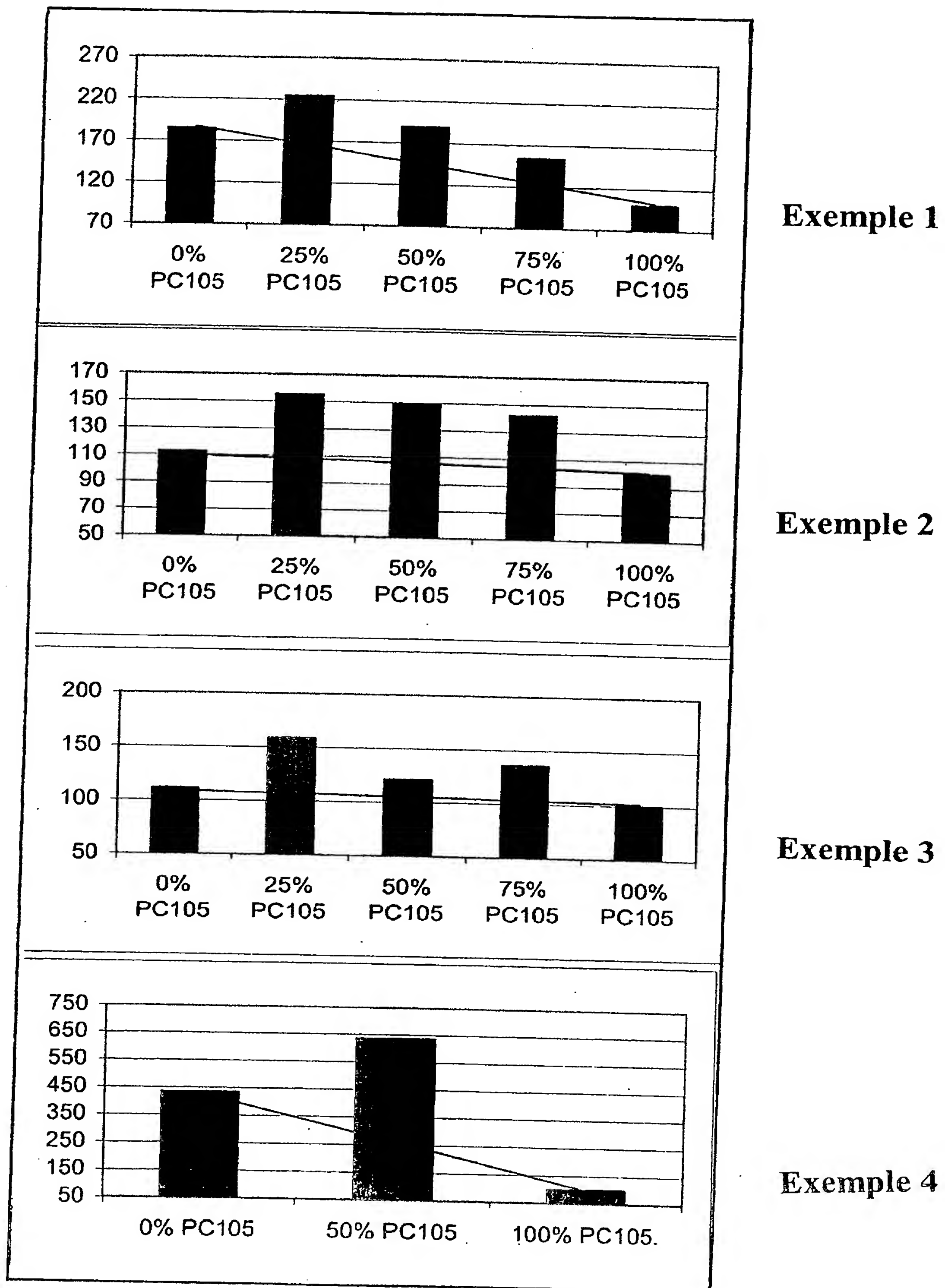
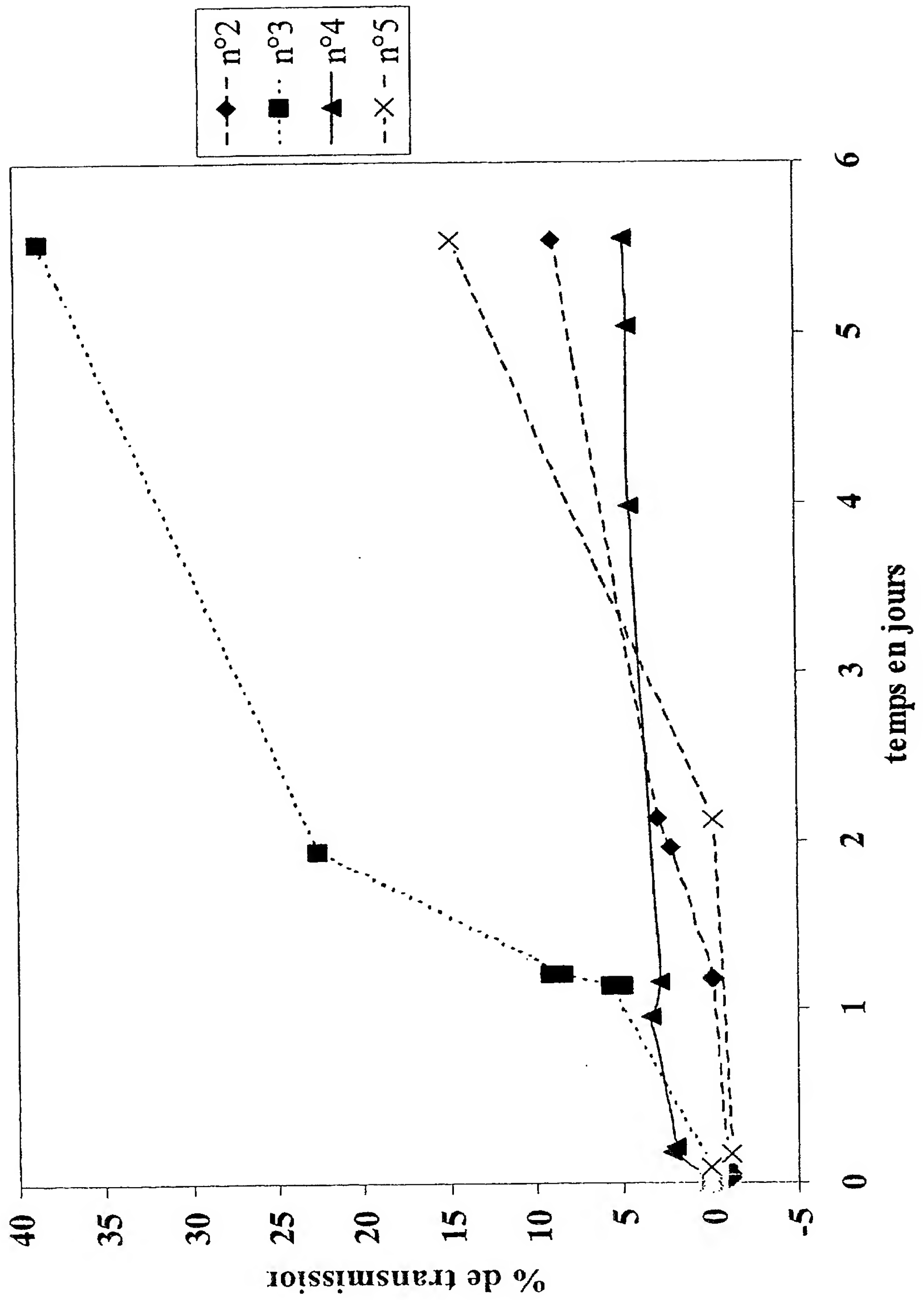


Fig. 3

Vert de bromocrésol

Fig. 4



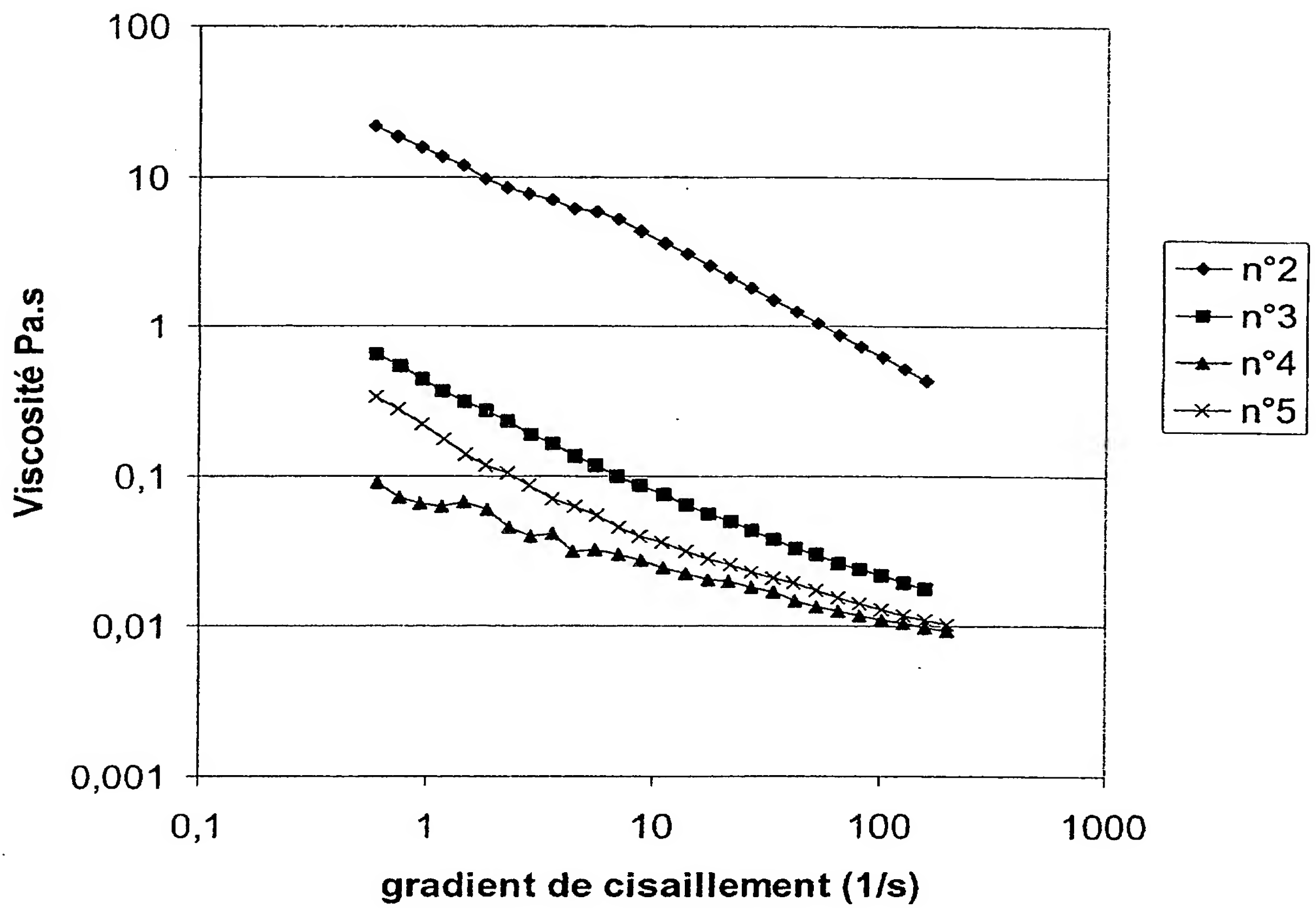


Fig. 5

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



## DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1... / 2...  
(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		C020767 CLCLC	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02 12221	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  "Mélange granulaire photocatalytique pour mortier et béton et son utilisation"			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  CIMENTES FRANÇAIS Société Anonyme Française Tour Ariane - Quartier Villon - 5 Place de la Pyramide F-92800 PUTEAUX France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		COLOMBET	
<b>Prénoms</b>		Pierre	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	5, avenue des Nouettes	
	<b>Code postal et ville</b>	44100	NANTES (France)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		GUILLOT	
<b>Prénoms</b>		Laurent	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	57A, rue du Progrès	
	<b>Code postal et ville</b>	38170	SEYSSINET-PARISSET (France)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>Nom</b>		CASSAT	
<b>Prénoms</b>		Pierre	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	9, ruelle Cisey	
	<b>Code postal et ville</b>	28260	LE MESNIL SIMON (France)
<b>Société d'appartenance (facultatif)</b>			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  JL. LAGET CPI N° 92-1134			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.



DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

**BREVET D'INVENTION****CERTIFICAT D'UTILITÉ**

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11235\*02

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 2... / 2...

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

08 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		C020767 CLCLC	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		02/12221	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum)  "Mélange granulaire photocatalytique pour mortier et béton et son utilisation"			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b>  CIMENTES FRANÇAIS Société Anonyme Française Tour Ariane - Quartier Villon - 5 Place de la Pyramide F-92800 PUTEAUX France			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
Nom		BONAFOUS	
Prénoms		Laurent	
Adresse	Rue	47, rue d'Anjou	
	Code postal et ville	78000	VERSAILLES (France)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom		CASSAR	
Prénoms		Luigi	
Adresse	Rue	Via Europa, 42	
	Code postal et ville	20097	S. DONATO MILANESE (Italie)
Société d'appartenance (facultatif)			
Nom			
Prénoms			
Adresse	Rue		
	Code postal et ville		
Société d'appartenance (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)  JL. LAGET CPI N° 92-1134			

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.





,

DOCUMENT FILED BY:  
Y O U N G & T H O M P S O N  
745 SOUTH 23RD STREET  
ARLINGTON, VIRGINIA 22202  
Telephone 703/521-2297



tetrahydrofuran, deionized water, and coupling buffer. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or free.

#### 5 Example 47

This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of PVA such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method  
10 relies on Boc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

A construction of the present invention having a second layer according to Example 10 is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous dimethylformamide for 60 minutes. The construction is rinsed in dimethylformamide. N- $\epsilon$ -Boc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in dimethylformamide at a  
15 concentration of 10mg/ml. The construction is immersed in this solution for 24 hr at 4°C with gentle agitation. The construction is then rinsed in dimethylformamide. Next, the sample is immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in dimethylformamide for 60 min., followed by successive rinsing in dimethylformamide, deionized water, and phosphate buffered saline. The resulting article contains lysine immobilized to the second  
20 layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or free.

#### Example 48

25 This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of PVA such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Fmoc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

A construction of the present invention having a second layer according to Example 10 is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous acetone for 60 minutes. The construction is successively rinsed in acetone, then aqueous buffer (150mM NaHCO<sub>3</sub>, 500mM NaCl, pH 8.0, 4°C). N-ε-FMOC-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in the coupling buffer at a concentration of 10mg/ml. The construct is immersed in this solution for 24 hr. at 4°C with gentle agitation.

The construction is rinsed successively in coupling buffer, deionized water, and tetrahydrofuran. The construction is then immersed in a solution of 10% piperidine dissolved in tetrahydrofuran for 60 min. This is followed by successive rinsing in tetrahydrofuran, deionized water, and coupling buffer. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the α-amine terminus with the ε-amine group of the lysine unreacted, or free.

#### Example 49

This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of PVA such that the lysine molecules are immobilized through the α-amine group of the molecule, while leaving the ε-amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on FMOC protection of the ε-amine group of the lysine molecules.

A construction of the present invention having a second layer according to Example 10 is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous dimethylformamide for 60 minutes. The construction is rinsed in dimethylformamide. N-ε-FMOC-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in dimethylformamide at a concentration of 10mg/ml. The construction is immersed in this solution for 24 hr at 4°C with gentle agitation. The construction is then rinsed in dimethylformamide. Next, the sample is immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in dimethylformamide for 60 min., followed by successive rinsing in dimethylformamide, deionized water, and phosphate buffered saline. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the α-amine terminus with the ε-amine group of the lysine unreacted, or

free.

#### Example 50

5        This example illustrates the immobilization of lysine to a second layer comprised of poly(ethyleneimine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Boc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

10        A construction of the present invention having a second layer comprised of poly(ethyleneimine) is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous acetone for 60 minutes. The construction is successively rinsed in acetone, then aqueous buffer (150mM NaHCO<sub>3</sub>, 500mM NaCl, pH 8.0, 4°C). N- $\epsilon$ -Boc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in the coupling buffer at a concentration of 10mg/ml. The construct is immersed in this solution for 24 hr. at 4°C with gentle agitation.

15        The construction is rinsed successively in coupling buffer, deionized water, and tetrahydrofuran. The construction is then immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in tetrahydrofuran for 60 min. This is followed by successive rinsing in tetrahydrofuran, deionized water, and coupling buffer. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group  
20        of the lysine unreacted, or free.

#### Example 51

25        This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of poly(ethyleneimine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Boc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

      A construction of the present invention having a second layer comprised of poly(ethyleneimine) is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in

anhydrous dimethylformamide for 60 minutes. The construction is rinsed in dimethylformamide. N- $\epsilon$ -Boc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in dimethylformamide at a concentration of 10mg/ml. The construction is immersed in this solution for 24 hr at 4°C with gentle agitation. The construction is then rinsed in  
5 dimethylformamide. Next, the sample is immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in dimethylformamide for 60 min., followed by successive rinsing in dimethylformamide, deionized water, and phosphate buffered saline. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or free.

10

#### Example 52

This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of poly(ethyleneimine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group  
15 of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Fmoc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

A construction of the present invention having a second layer comprised of poly(ethyleneimine) is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous acetone for 60 minutes. The construction is successively rinsed in acetone, then  
20 aqueous buffer (150mM NaHCO<sub>3</sub>, 500mM NaCl, pH 8.0, 4°C). N- $\epsilon$ -Fmoc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in the coupling buffer at a concentration of 10mg/ml. The construct is immersed in this solution for 24 hr. at 4°C with gentle agitation.

The construction is rinsed successively in coupling buffer, deionized water, and tetrahydrofuran. The construction is then immersed in a solution of 10% piperidine  
25 dissolved in tetrahydrofuran for 60 min. This is followed by successive rinsing in tetrahydrofuran, deionized water, and coupling buffer. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or free.

## Example 53

This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of poly(ethyleneimine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Fmoc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

A construction of the present invention having a second layer comprised of poly(ethyleneimine) is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous dimethylformamide for 60 minutes. The construction is rinsed in dimethylformamide. N- $\epsilon$ -Fmoc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in dimethylformamide at a concentration of 10mg/ml. The construction is immersed in this solution for 24 hr at 4°C with gentle agitation. The construction is then rinsed in dimethylformamide. Next, the sample is immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in dimethylformamide for 60 min., followed by successive rinsing in dimethylformamide, deionized water, and phosphate buffered saline. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or free.

## Example 54

20

This example illustrates the immobilization of lysine to a second layer comprised of poly(L-lysine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Boc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

25

A construction of the present invention having a second layer according to Example 12 is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous acetone for 60 minutes. The construction is successively rinsed in acetone, then aqueous buffer (150mM NaHCO<sub>3</sub>, 500mM NaCl, pH 8.0, 4°C). N- $\epsilon$ -Boc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in the coupling buffer at a concentration of 10mg/ml. The construct is immersed

in this solution for 24 hr. at 4°C with gentle agitation.

The construction is rinsed successively in coupling buffer, deionized water, and tetrahydrofuran. The construction is then immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in tetrahydrofuran for 60 min. This is followed by successive rinsing in  
5 tetrahydrofuran, deionized water, and coupling buffer. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or free.

#### Example 55

10

This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of poly(L-lysine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Boc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

15

A construction of the present invention having a second layer according to Example 12 is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous dimethylformamide for 60 minutes. The construction is rinsed in dimethylformamide. N- $\epsilon$ -Boc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in dimethylformamide at a concentration of 10mg/ml. The construction is immersed in this solution for 24 hr at 4°C  
20 with gentle agitation. The construction is then rinsed in dimethylformamide. Next, the sample is immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in dimethylformamide for 60 min., followed by successive rinsing in dimethylformamide, deionized water, and phosphate buffered saline. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or  
25 free.

#### Example 56

This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of

poly(l-lysine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Fmoc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

5 A construction of the present invention having a second layer according to Example 12 is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous acetone for 60 minutes. The construction is successively rinsed in acetone, then aqueous buffer (150mM NaHCO<sub>3</sub>, 500mM NaCl, pH 8.0, 4°C). N- $\epsilon$ -Fmoc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in the coupling buffer at a concentration of 10mg/ml. The construct is immersed in this solution for 24 hr. at 4°C with gentle agitation.

10 The construction is rinsed successively in coupling buffer, deionized water, and tetrahydrofuran. The construction is then immersed in a solution of 10% piperidine dissolved in tetrahydrofuran for 60 min. This is followed by successive rinsing in tetrahydrofuran, deionized water, and coupling buffer. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group  
15 of the lysine unreacted, or free.

#### Example 57

This example illustrates another immobilization of lysine to a second layer comprised of  
20 poly(l-lysine) such that the lysine molecules are immobilized through the  $\alpha$ -amine group of the molecule, while leaving the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules are unreacted. This method relies on Fmoc protection of the  $\epsilon$ -amine group of the lysine molecules.

A construction of the present invention having a second layer according to Example  
12 is immersed in a 5% solution of carbonyldiimidazole dissolved in anhydrous  
25 dimethylformamide for 60 minutes. The construction is rinsed in dimethylformamide. N- $\epsilon$ -Fmoc-L-lysine (Bachem California, Torrance CA) is dissolved in dimethylformamide at a concentration of 10mg/ml. The construction is immersed in this solution for 24 hr at 4°C with gentle agitation. The construction is then rinsed in dimethylformamide. Next, the



sample is immersed in a solution of 10% trifluoroacetic acid dissolved in dimethylformamide for 60 min., followed by successive rinsing in dimethylformamide, deionized water, and phosphate buffered saline. The resulting article contains lysine immobilized to the second layer exclusively via the  $\alpha$ -amine terminus with the  $\epsilon$ -amine group of the lysine unreacted, or  
5 free.

#### Example 58

This example illustrates a vascular graft made with materials of the present invention.  
10 A vascular graft comprised of a porous polytetrafluoroethylene material (W.L. Gore & Associates, Inc., Flagstaff, AZ) is obtained and subjected to the processes described in Examples 1 and 9, above, in order to prepare the graft for immobilization of lysine thereto.

Lysine is attached to the second layer via any of the processes described in Examples 46-57, above. The resulting vascular graft has lysine immobilized thereto such that circulating  
15 plasminogen can attach to the immobilized lysine and form a thrombolytic blood contact surface thereon once the graft is implanted in a recipient.



Claims

What is claimed is:

1. A material having immobilized bioactive species comprising:  
a support member;  
a first layer comprised of at least one species of a polymeric surfactant attached to the support member and cross-linked together *in situ*;  
a second layer comprised of at least one species of a hydrophilic polymer attached to the first layer; and  
at least one type of bioactive species attached to the second layer.
2. The material of claim 1 wherein the support member comprises a non-porous polymer material.
3. The material of claim 2 wherein the non-porous polymer material is selected from a member of the group consisting of polytetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene, polyethyleneterephthalate, polystyrene, polysulfone, polycarbonate, polyethylene-co-vinyl acetate, polyamide, polyurethane, and regenerated cellulose.
4. The material of claim 1 wherein the support member is selected from a member of the group consisting of silk, wool, and leather.
5. The material of claim 1 wherein the support member comprises a porous polymer material.
6. The material of claim 5 wherein the porous polymer material is selected from a member of the group consisting of porous polytetrafluoroethylene, porous polyethylene, porous polypropylene, porous polyethyleneterephthalate, porous polyurethane, porous silicone rubber, porous polystyrene, porous polysulfone, porous polyester, porous polyhydroxyacids, porous polycarbonate, porous polyimide, porous polyamide, porous polyamino acids, and porous regenerated cellulose.
7. The material of claim 1 wherein the polymeric surfactant comprises a multifunctional copolymer comprised of at least one domain having a physicochemical affinity for the support member and at least one domain that is chemically reactive with a cross-linking agent.

8. The material of claim 1 wherein the hydrophilic polymer comprises chemically functional groups capable of attaching to the first layer and additional chemically functional groups capable of attaching to the bioactive species.
9. The material of claim 1 wherein the polymeric surfactant of the first layer is selected from the group consisting of polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, dextran, agarose, alginate, polyacrylamide, polyglycidol, poly(vinyl alcohol-co-ethylene), poly(ethyleneglycol-co-propyleneglycol), poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol), poly(tetrafluoroethylene-co-vinyl alcohol), poly(acrylonitrile-co-acrylamide), poly(acrylonitrile-co-acrylic acid-co-acrylamidine), polyacrylic acid, poly-lysine, polyethyleneimine, polyvinyl pyrrolidone, polyhydroxyethylmethacrylate, and polysulfone, and their copolymers, either alone or in combination.
10. The material of claim 1 wherein the hydrophilic polymer of the second layer is selected from the group consisting of polyvinyl alcohol, polylysine, poly(acrylonitrile-co-acrylic acid-acrylamidine), polyacrylic acid, polyhydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, polyethylene glycol, alginate, sepharose, agarose, polyethylencimine, polyallylamine, polyaminoethylmethacrylate, polyornithine, polyaminoacrylamide, polyacrylamide, polyacrolein, polyacryloxysuccinimide, polysulfone, poly(acrylonitrile-co-acrylamide), and their copolymers, either alone or in combination.
11. The material of claim 1 wherein the hydrophilic polymer comprises a random copolymer of tetrafluoroethylene and vinyl alcohol.
12. The material of claim 1 wherein the hydrophilic polymer comprises a copolymer of hydroxyethylmethacrylate and hexafluoroacrylate.
13. The material of claim 1 wherein the hydrophilic polymer comprises a copolymer of polyethylene and vinyl alcohol.
14. The material of claim 1 wherein a spacer compound is interposed between the second layer and the bioactive species.
15. The material of claim 14 wherein the spacer compound is selected from a member of a group consisting of succinic acid, diaminohexane, glyoxylic acid, short chain polyethylene glycol, and glycine.

16. The material of claim 14 wherein the spacer compound is cleavable.
17. The material of claim 16 wherein the cleavable spacer compound is selected from the group consisting of polyhydroxyacids, polyanhydrides, polyamino acids, tartarates, and cysteine-linkers.
18. A material having immobilized bioactive species comprising:
  - a support member comprised of a polytetrafluoroethylene material;
  - a first layer comprised of at least one species of a polymeric surfactant attached to the support member and cross-linked together *in situ* with sufficient amounts of a cross-linking agent so that unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent are present;
  - a second layer comprised of at least one species of a hydrophilic polymer attached to the first layer through the unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent;
  - and
  - at least one type of bioactive species attached to the second layer.
19. The material of claim 18 wherein the polymeric surfactant comprises a multifunctional copolymer comprised of at least one domain having a physicochemical affinity for the support member and at least one domain that is chemically reactive with the cross-linking agent.
20. The material of claim 18 wherein the hydrophilic polymer comprises chemically functional groups capable of attaching to the unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent attached to the first layer and having additional chemically functional groups capable of attaching to the bioactive species.
21. The material of claim 18 wherein the polytetrafluoroethylene material is porous.
22. The material of claim 18 wherein the polytetrafluoroethylene material is non-porous.
23. The material of claim 18 wherein a spacer compound is interposed between the second layer and the bioactive species.
24. The material of claim 23 wherein the spacer compound is selected from a member of a group consisting of succinic acid, diaminoethane, glyoxylic acid, short chain polyethylene glycol, and glycine.

25. The material of claim 23 wherein the spacer compound is cleavable.
26. The material of claim 25 wherein the cleavable spacer compound is selected from the group consisting of polyhydroxyacids, polyanhydrides, polyamino acids, tartarates, and cysteine-linkers.
27. A material having immobilized bioactive species comprising:
  - a support member;
  - a first layer comprised of at least one species of a polymeric surfactant attached to the support member and cross-linked together *in situ* with sufficient amounts of a cross-linking agent so that unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent are present;
  - a second layer comprised of at least one species of a hydrophilic polymer attached to the first layer through the unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent;
  - and
  - at least one type of bioactive species attached to the second layer.
28. The material of claim 27 wherein the support member comprises a non-porous polymer material.
29. The material of claim 28 wherein the non-porous polymer material is selected from a member of the group consisting of polytetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene, polyethyleneterephthalate, polystyrene, polysulfone, polycarbonate, and regenerated cellulose.
30. The material of claim 27 wherein the support member comprises a porous polymer material.
31. The material of claim 30 wherein the porous polymer material is selected from a member of the group consisting of porous polytetrafluoroethylene, porous polyethylene, porous polypropylene, porous polyethyleneterephthalate, porous polyurethane, porous silicone rubber, porous polystyrene, porous polysulfone, porous polyester, porous polyhydroxyacids, porous polycarbonate, porous polyimide, porous polyamide, porous polyamino acids, and porous regenerated cellulose.
32. The material of claim 27 wherein the polymeric surfactant comprises a multifunctional copolymer comprised of at least one domain having a physicochemical affinity for the

support member and at least one domain that is chemically reactive with the cross-linking agent.

33. The material of claim 27 wherein the hydrophilic polymer comprises chemically functional groups capable of attaching to the unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent attached to the first layer and having additional chemically functional groups capable of attaching to the bioactive species.
34. The material of claim 27 wherein a spacer compound is interposed between the second layer and the bioactive species.
35. The material of claim 34 wherein the spacer compound is selected from a member of a group consisting of succinic acid, diaminohexane, glyoxylic acid, short chain polyethylene glycol, and glycine.
36. The material of claim 34 wherein the spacer compound is cleavable.
37. The material of claim 36 wherein the cleavable spacer compound is selected from the group consisting of polyhydroxyacids, polyanhydrides, polyamino acids, tartarates, and cysteine-linkers.
38. A material having immobilized bioactive species comprising:  
a support member;  
a first layer comprised of at least one species of a polymeric surfactant attached to the support member and cross-linked together *in situ* with sufficient amounts of a cross-linking agent so that unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent are present; and at least one type of bioactive species attached to the first layer.
39. The material of claim 38 wherein the support member comprises a non-porous polymer material.
40. The material of claim 39 wherein the non-porous polymer material is selected from a member of the group consisting of polytetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene, polyethyleneterephthalate, polystyrene, polysulfone, polycarbonate, and regenerated cellulose.
41. The material of claim 38 wherein the support member comprises a porous polymer

material.

42. The material of claim 41 wherein the porous polymer material is selected from a member of the group consisting of porous polytetrafluoroethylene, porous polyethylene, porous polypropylene, porous polyethyleneterephthalate, porous polyurethane, porous silicone rubber, porous polystyrene, porous polysulfone, porous polyester, porous polyhydroxyacids, porous polycarbonate, porous polyimide, porous polyamide, porous polyamino acids, and porous regenerated cellulose.
43. The material of claim 38 wherein the polymeric surfactant comprises a multifunctional copolymer comprised of at least one domain having a physicochemical affinity for the support member and at least one domain that is chemically reactive with the cross-linking agent.
44. The material of claim 38 wherein a spacer compound is interposed between the first layer and the bioactive species.
45. The material of claim 44 wherein the spacer compound is selected from a member of a group consisting of succinic acid, diaminohexane, glyoxylic acid, short chain polyethylene glycol, and glycine.
46. The material of claim 44 wherein the spacer compound is cleavable.
47. The material of claim 46 wherein the cleavable spacer compound is selected from the group consisting of polyhydroxyacids, polyanhydrides, polyamino acids, tartarates, and cysteine-linkers.
48. A material having immobilized bioactive species comprising:
  - a support member;
  - a first layer comprised of at least one species of a polymeric surfactant attached to the support member and cross-linked together *in situ*;
  - a plurality of layers attached to one another wherein each layer is comprised of at least one species of a hydrophilic polymer and wherein at least one layer of the plurality of layers is attached to the first layer; and
  - at least one type of bioactive species attached to at least one layer of the plurality of layers.

49. The material of claim 48 wherein the support member comprises a non-porous polymer material.
50. The material of claim 49 wherein the non-porous polymer material is selected from a member of the group consisting of polytetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene, polyethyleneterephthalate, polystyrene, polysulfone, polycarbonate, and regenerated cellulose.
51. The material of claim 48 wherein the support member comprises a porous polymer material.
52. The material of claim 51 wherein the porous polymer material is selected from a member of the group consisting of porous polytetrafluoroethylene, porous polyethylene, porous polypropylene, porous polyethyleneterephthalate, porous polyurethane, porous silicone rubber, porous polystyrene, porous polysulfone, porous polyester, porous polyhydroxyacids, porous polycarbonate, porous polyimide, porous polyamide, porous polyamino acids, and porous regenerated cellulose.
53. The material of claim 48 wherein a spacer compound is interposed between at least one layer of the plurality of layers and the bioactive species.
54. The material of claim 53 wherein the spacer compound is selected from a member of a group consisting of succinic acid, diaminohexane, glyoxylic acid, short chain polyethylene glycol, and glycine.
55. The material of claim 53 wherein the spacer compound is cleavable.
56. The material of claim 55 wherein the cleavable spacer compound is selected from the group consisting of polyhydroxyacids, polyanhydrides, polyamino acids, tartarates, and cysteine-linkers.
57. A method of making a material having immobilized bioactive species which comprises:  
providing a support member;  
adsorbing a first layer comprised of polymeric surfactants to the support member;  
cross-linking the polymeric surfactants *in situ* with a cross-linking agent;  
attaching a second layer comprised of at least one type of hydrophilic polymer to the first layer; and



immobilizing a bioactive species to the second layer.

58. The method of claim 57 wherein the support member is a non-porous polymer material.
59. The method of claim 57 wherein the support member is a porous polymer material.
60. The method of claim 57 wherein the polymeric surfactants are selected from a member of the group consisting of polyvinyl alcohol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, dextran, agarose, alginate, polyacrylamide, polyglycidol, polyvinyl alcohol-co-polyethylene, poly(ethyleneglycol-co-propyleneglycol), poly(vinyl acetate-co-vinyl alcohol), HPL-1, poly(tetrafluoroethylene-co-vinyl alcohol), poly(acrylonitrile-co-acrylamide), poly(acrylonitrile-co-acrylic acid-acrylamidine), polyacrylic acid, polyamide, poly-lysine, polyethyleneimine, polyvinyl pyrrolidone, polyhydroxyethylmethacrylate, polysulfone, and polysaccharides, and their copolymers, either alone or in combination.
61. The method of claim 57 wherein the hydrophilic polymers are selected from a member of the group consisting of polyvinyl alcohol, polylysine, poly(acrylonitrile-co-acrylic acid-acrylamidine), polyacrylic acid, polyhydroxyethylmethacrylate, polyvinylpyrrolidone, polyethylene glycol, alginate, sepharose, agarose, polyethyleneimine, polyallylamine, polyaminoethylmethacrylate, polyornithine, polyaminoacrylamide, polyacrylamide, polyacrolein, polyacryloxysuccinimide, polysulfone, poly(acrylonitrile-co-acrylamide), and their copolymers, either alone or in combination.
62. The method of claim 57 wherein the cross-linking agent is selected from a member of the group consisting of vinyls, imidadols, carbamates, aldehydes, epoxides, acyl halides, alkyl halides, isocyanates, amines, anhydrides, acids, alcohols, thiols, esters, imides, and maleimides.
63. The method of claim 57 further comprising:  
using a sufficient amount of cross-linking agent when cross-linking the polymeric surfactants *in situ* so that unreacted chemically reactive groups of the cross-linking agent are present.
64. The method of claim 57 further comprising:  
cross-linking the polymeric surfactants *in situ* with a cross-linking agent under

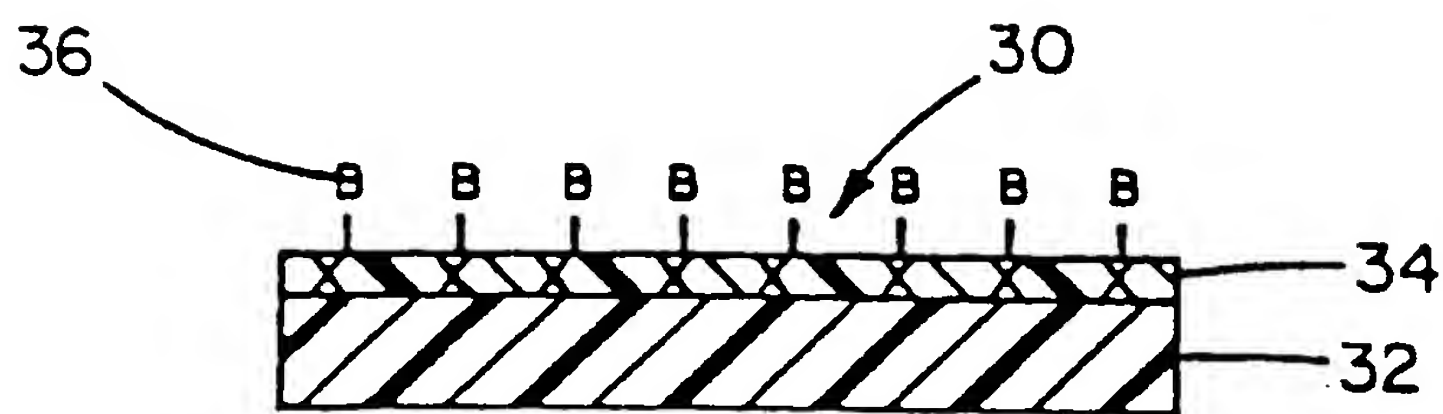
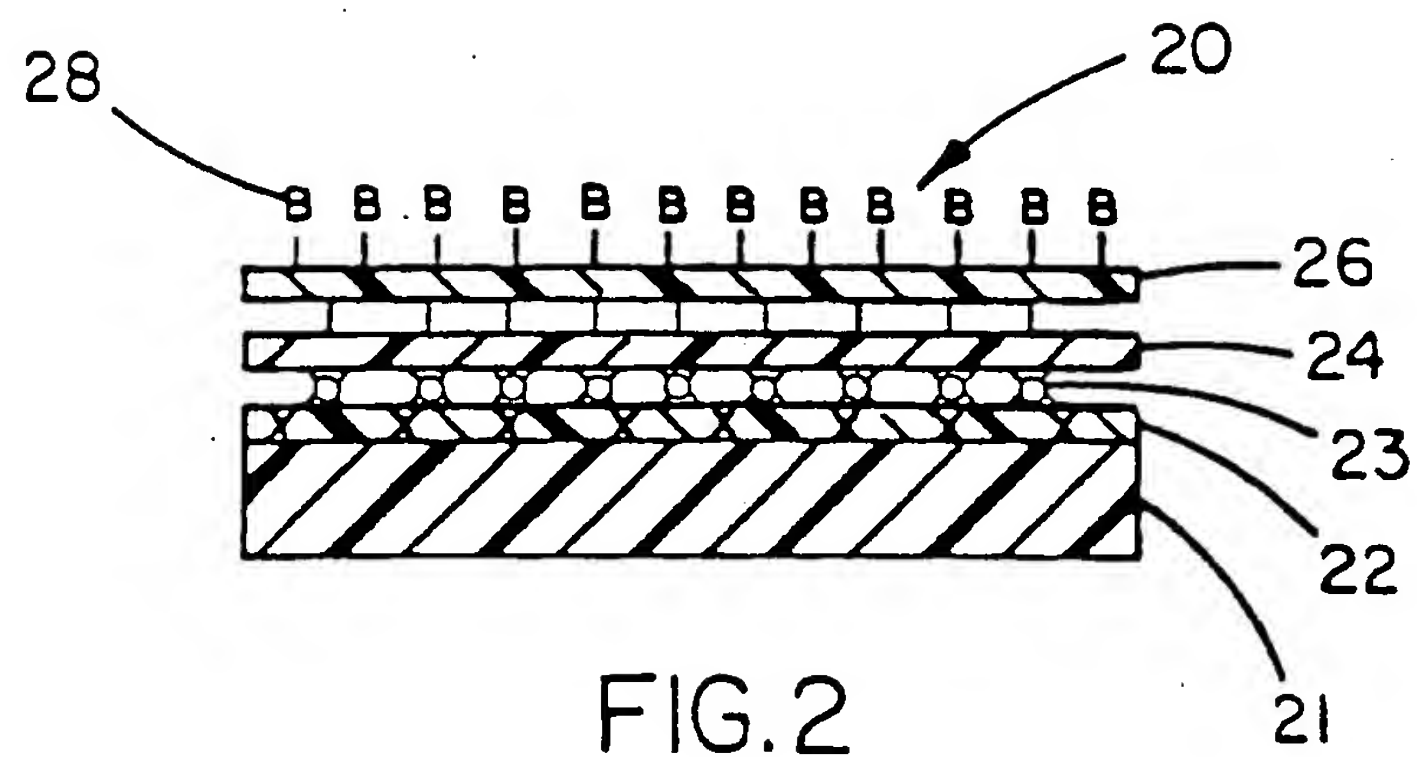
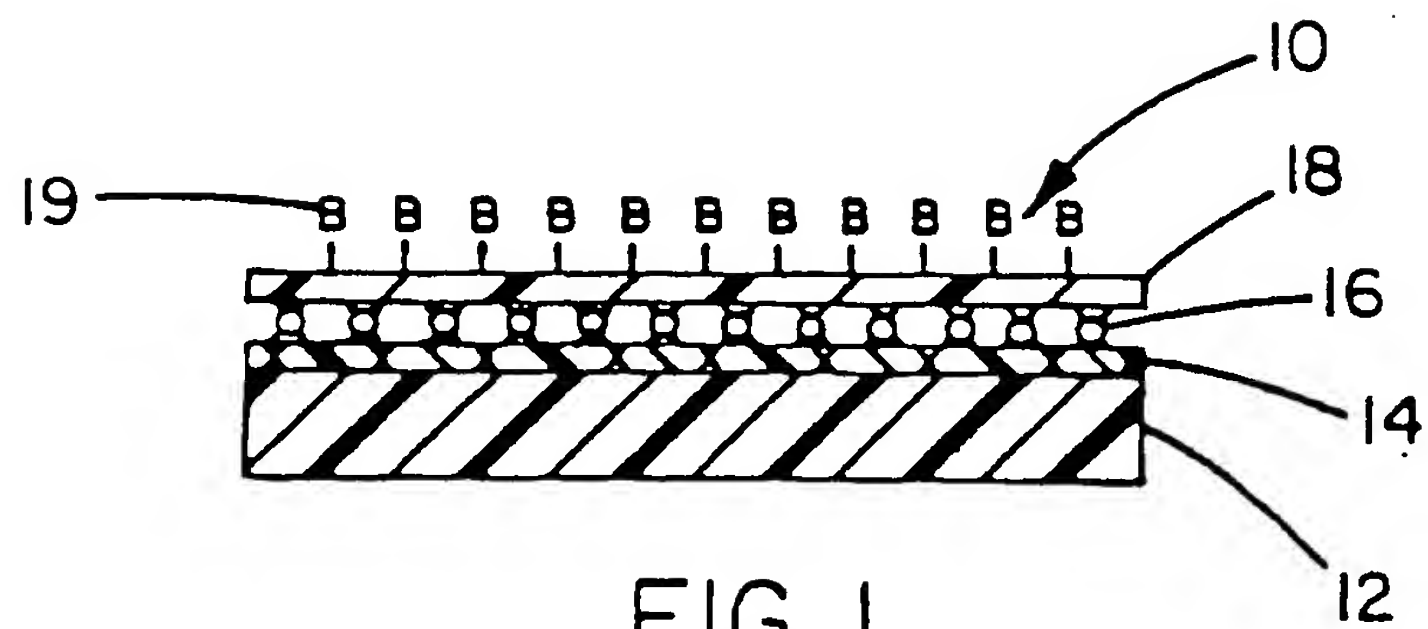


conditions that do not produce polymerization of the cross-linking agent.

65. The method of claim 57 further comprising:  
using a catalyst with the cross-linking agent that evolves as a gas following the cross-linking step.
66. The method of claim 57 further comprising:  
using a catalyst with the cross-linking agent in the form of a dissolved gas.
67. The material of claim 1 wherein the material is produced through the following process:  
providing a support member;  
attaching a first layer comprised of polymeric surfactants to the support member;  
cross-linking the polymeric surfactants *in situ* with a cross-linking agent;  
attaching a second layer comprised of at least one type of hydrophilic polymer to the first layer; and  
immobilizing a bioactive species to the second layer.
68. The material of claim 67 wherein the support member comprises a non-porous polymer material.
69. The material of claim 68 wherein the non-porous polymer material is selected from a member of the group consisting of polytetrafluoroethylene, polyethylene, polypropylene, polyethyleneterephthalate, polystyrene, polysulfone, polycarbonate, and regenerated cellulose.
70. The material of claim 67 wherein the support member comprises a porous polymer material.
71. The material of claim 70 wherein the porous polymer material is selected from a member of the group consisting of porous polytetrafluoroethylene, porous polyethylene, porous polypropylene, porous polyethyleneterephthalate, porous polyurethane, porous silicone rubber, porous polystyrene, porous polysulfone, porous polyester, porous polyhydroxyacids, porous polycarbonate, porous polyimide, porous polyamide, porous polyamino acids, and porous regenerated cellulose.
72. The material of claim 67 wherein the polymeric surfactant comprises a multifunctional copolymer comprised of at least one domain having a physicochemical affinity for the

support member and at least one domain that is chemically reactive with the cross-linking agent.

73. The material of claim 67 wherein a spacer compound is interposed between the first layer and the bioactive species.
74. The material of claim 73 wherein the spacer compound is selected from a member of a group consisting of succinic acid, diaminohexane, glyoxylic acid, short chain polyethylene glycol, and glycine.
75. The material of claim 73 wherein the spacer compound is cleavable.
76. The material of claim 75 wherein the cleavable spacer compound is selected from the group consisting of polyhydroxyacids, polyanhydrides, polyamino acids, tartarates, and cysteine-linkers.
77. A vascular graft comprising:
- a porous polytetrafluoroethylene material;
  - a first layer comprised of at least one species of a polymeric surfactant attached to the support member and cross-linked together *in situ*;
  - a second layer comprised of at least one species of a hydrophilic polymer attached to the first layer; and
  - at least one isomer of lysine attached to the second layer, the second layer and immobilized lysine serving as a blood contact surface.



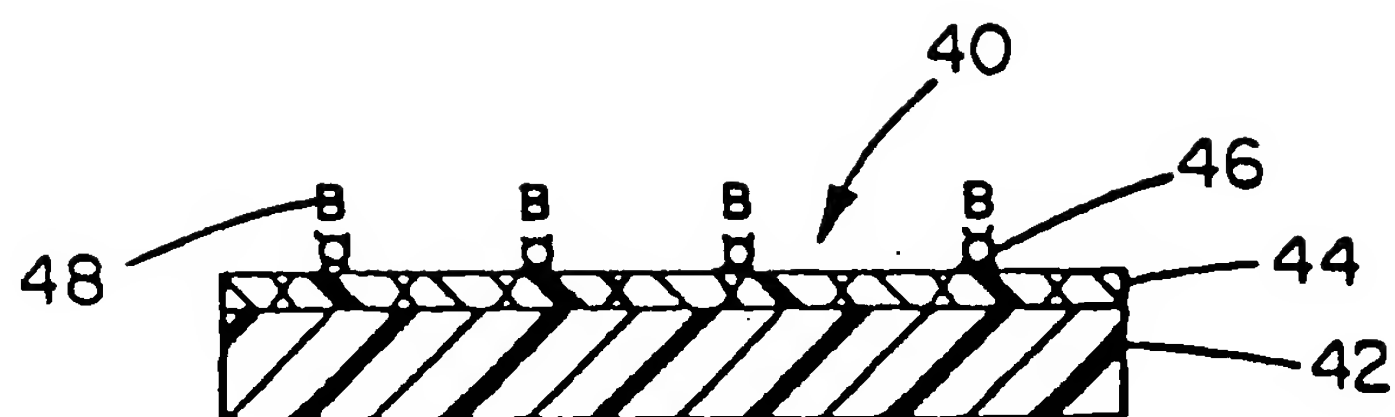


FIG. 4



FIG. 5

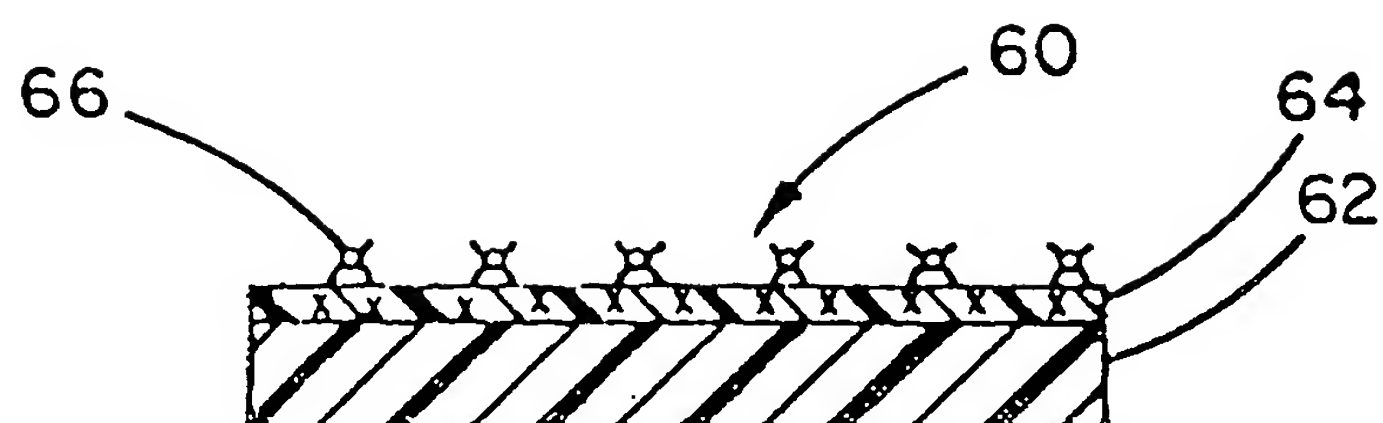


FIG. 6

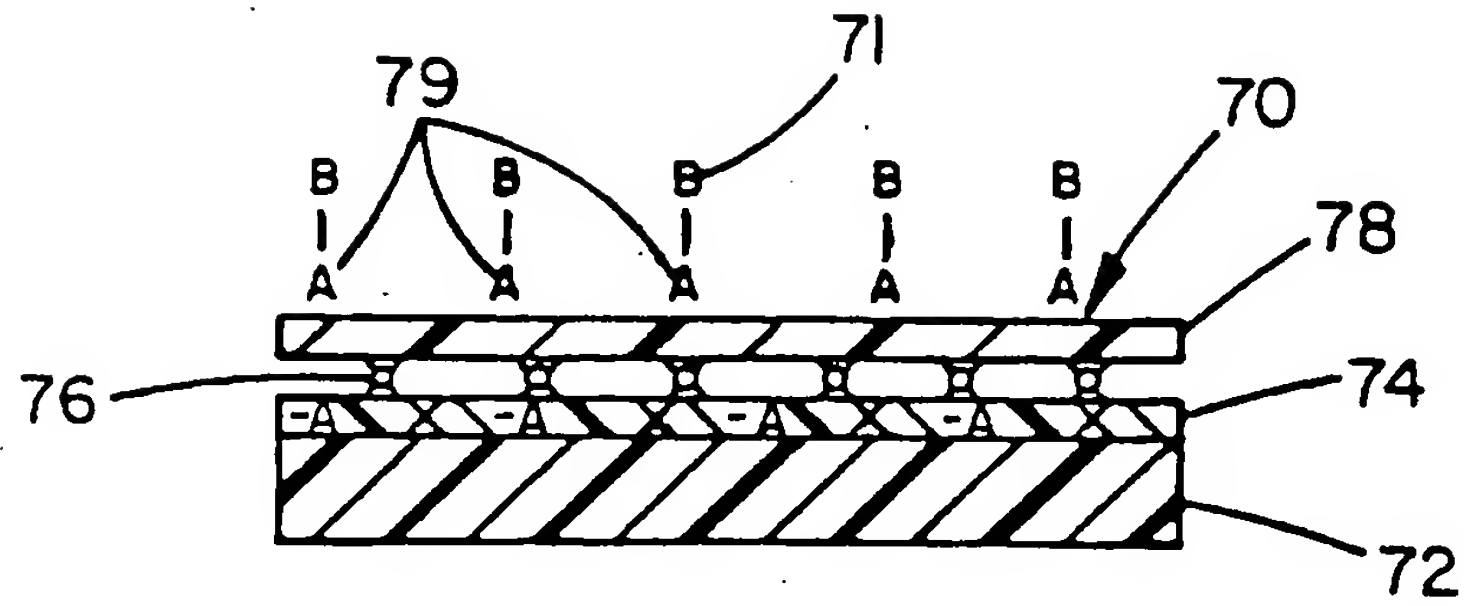


FIG. 7

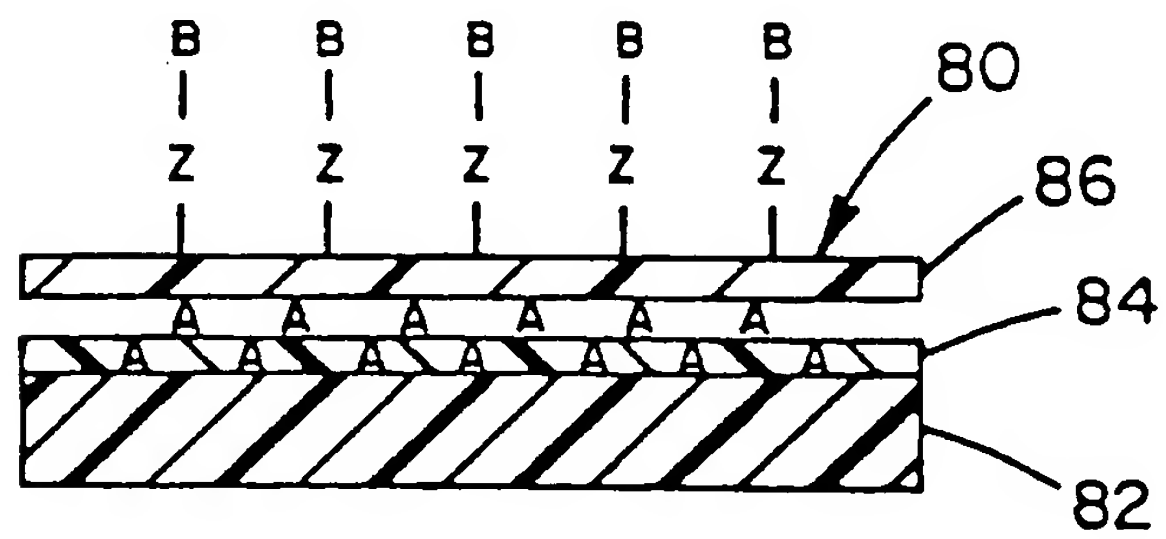


FIG. 8

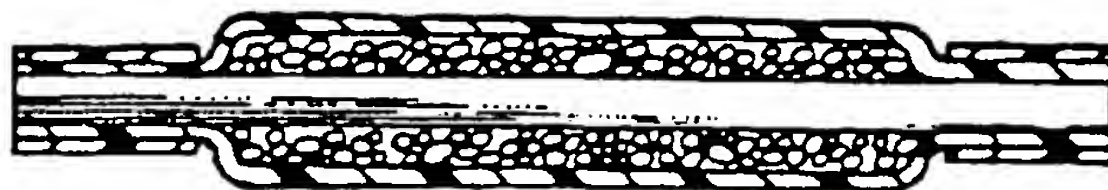


FIG. 9

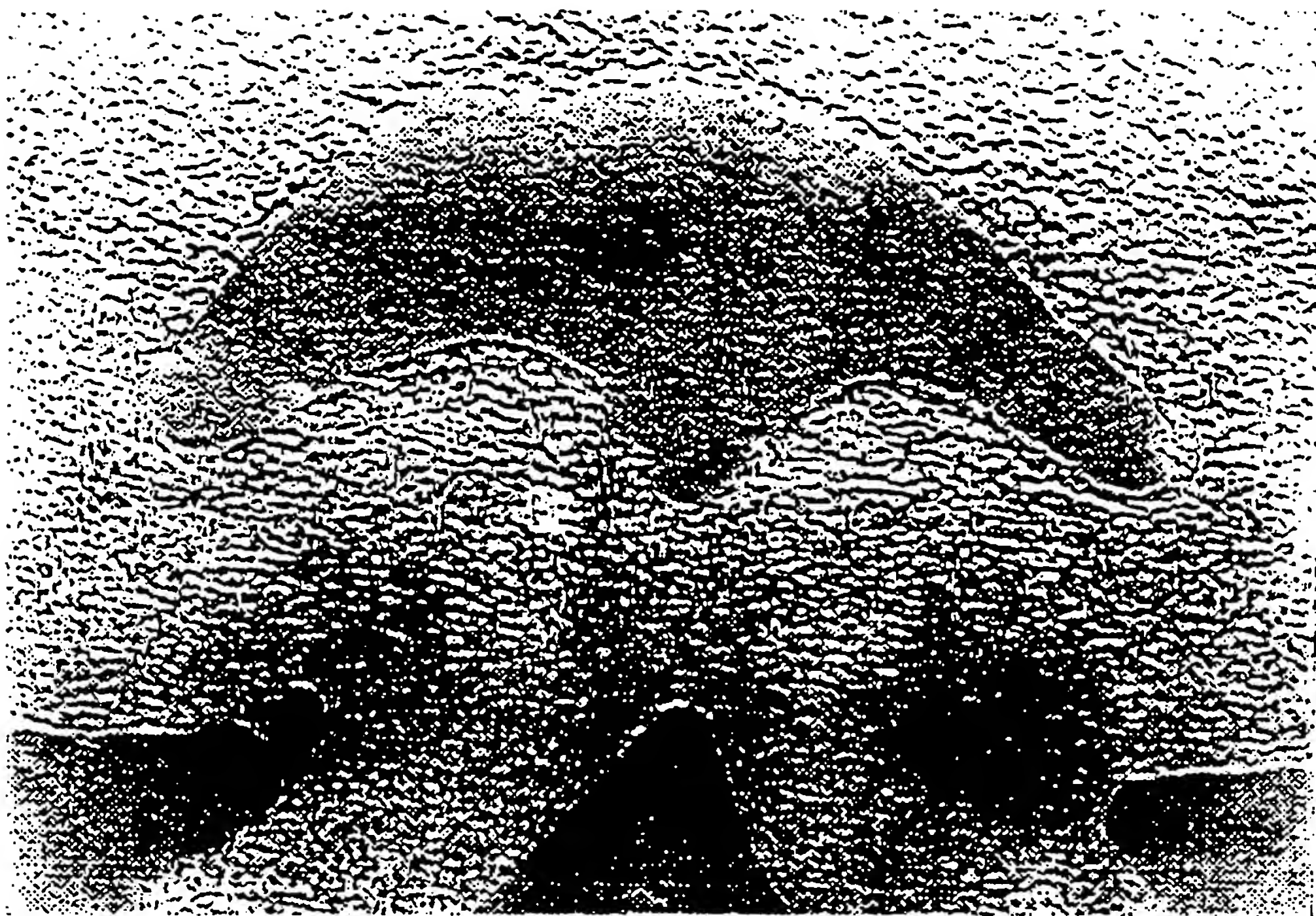


FIG. 10

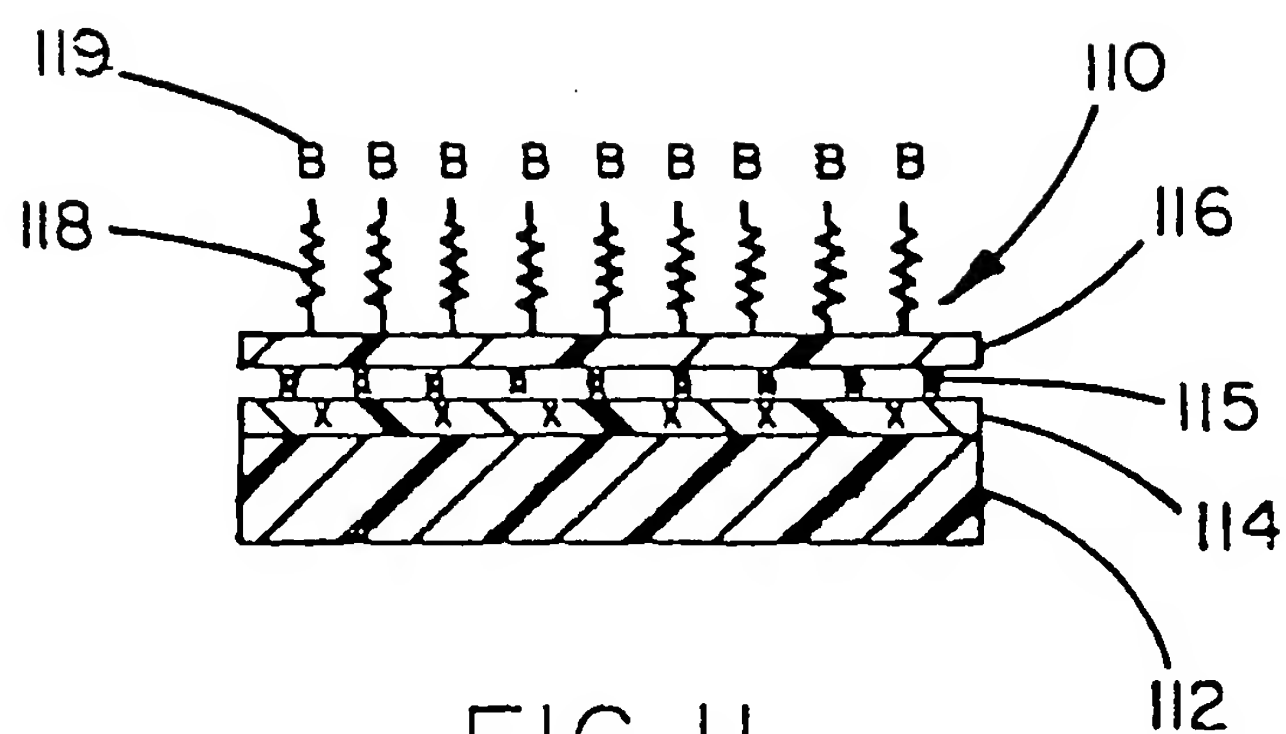


FIG. 11

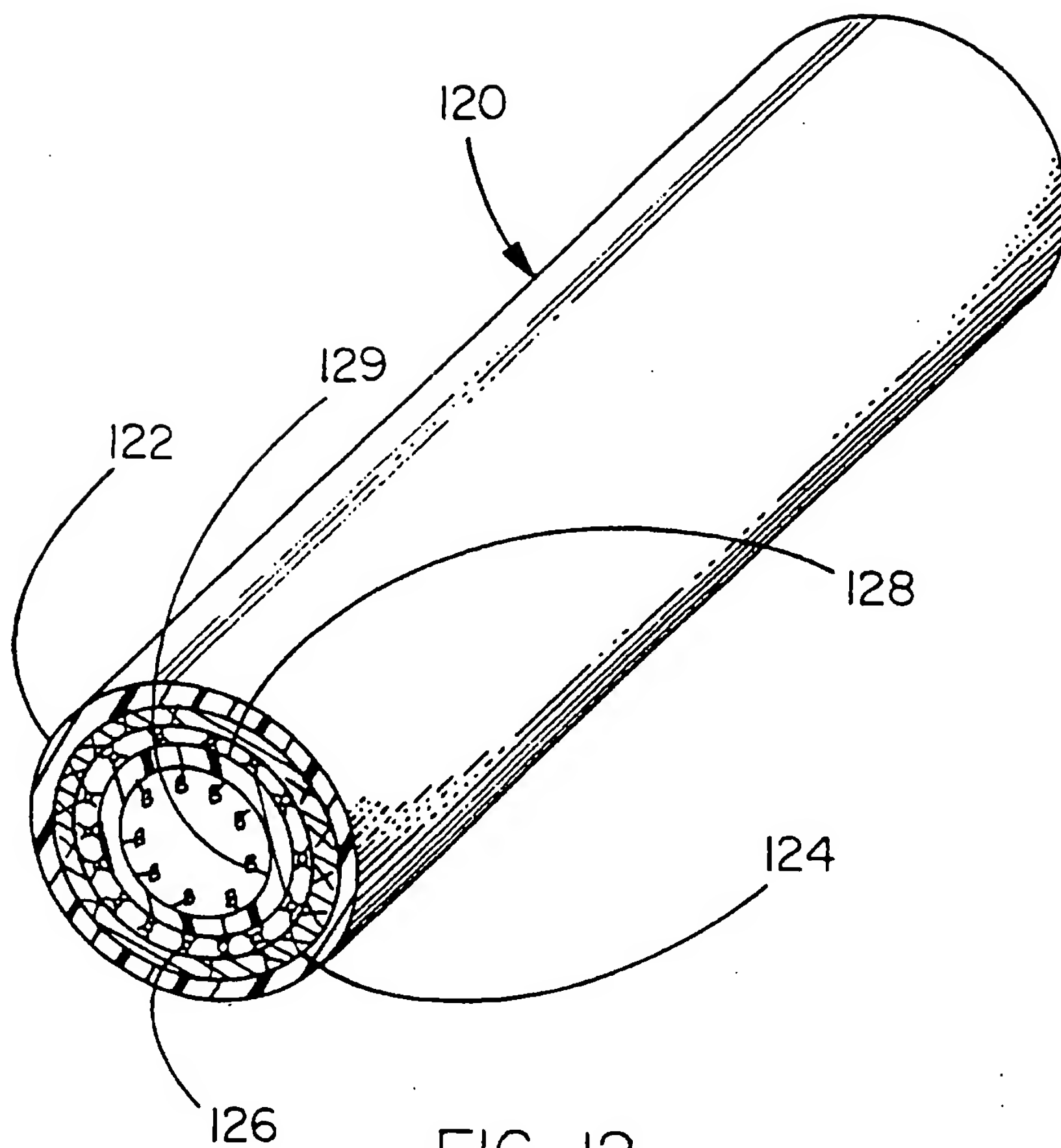


FIG. 12



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/US 97/09634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
IPC 6 C07K17/08 C12N11/08 A61L27/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 6 C07K C12N A61L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 90 11297 A (LA JOLLA CANCER RESEARCH FOUNDATION) 4 October 1990 see the whole document ---	1-77
A	WO 91 05036 A (BOARD OF REGENTS OF THE UNIVERSITY OF TEXAS SYSTEM) 18 April 1991 see the whole document ---	1-77
A	JOURNAL OF APPLIED POLYMER SCIENCE, vol. 47, no. 11, pages 1983-1988, XP000451898 KONDOH A ET AL: "TWO-DIMENSIONAL ARTIFICIAL EXTRACELLULAR MATRIX: BIOADHESIVE PEPTIDE-IMMOBILIZED SURFACE DESIGN" cited in the application see the whole document ---	1-77
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*Z\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 September 1997

Date of mailing of the international search report

29.09.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Moreau, J



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/US 97/09634

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 95 25547 A (UNIVERSITY OF WASHINGTON) 28 September 1995 cited in the application see the whole document ---	1-77
A	WO 95 13858 A (W.L. GORE & ASSOCIATES, INC.) 26 May 1995 cited in the application see the whole document -----	1-77

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 97/09634

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9011297 A	04-10-90	US 5120829 A AT 109161 T CA 2046631 A DE 69011102 D DE 69011102 T EP 0464140 A ES 2057553 T JP 4506511 T US 5591822 A US 5587456 A	09-06-92 15-08-94 21-09-90 01-09-94 24-11-94 08-01-92 16-10-94 12-11-92 07-01-97 24-12-96
WO 9105036 A	18-04-91	US 5278063 A US 5330911 A AT 153064 T AU 646644 B AU 6447290 A CA 2066213 A DE 69030730 D EP 0494216 A ES 2102366 T JP 5502998 T	11-01-94 19-07-94 15-05-97 03-03-94 28-04-91 29-03-91 19-06-97 15-07-92 01-08-97 27-05-93
WO 9525547 A	28-09-95	AU 2195095 A	09-10-95
WO 9513858 A	26-05-95	US 5354587 A AU 6548794 A CN 1135188 A EP 0729379 A	11-10-94 06-06-95 06-11-96 04-09-96